半导体智能剥离技术研究进展[1]

张晋涛[1,3]，汪利[1]，周军军[2]，张桐民[2]，李军[2]，杨浚源[1]，李炳生[1*]

1 环境友好能源材料国家重点实验室，西南科技大学，四川 绵阳 621010;

2 中国科学院近代物理研究所，甘肃 兰州 730000;

3 四川工程职业技术大学，四川 德阳 618000

摘要:智能剥离技术(Smart-Cut)是一种利用离子注入和晶片键合来转移超薄单晶层的技术。在先进微电子系统中，智能剥离技术作为半导体材料异质异构集成的重要技术手段之一，受到了学界和行业的广泛关注。智能剥离技术是在半导体材料表面单一注入或共注入氢、氦离子，并调控注入工艺参数（能量、温度、注量、注量率、注入顺序等），将半导体材料和衬底材料在低温下键合后，再进行退火（温度、时间、速率），使注入层内产生平行表面的微裂纹，从而实现层转移。本论文总结了近二十年第一、二、三、四代半导体智能剥离技术研究进展，分析了微观缺陷和微裂纹生长机制，探究了不同材料的剥离阈值差异原因，为理解和掌握智能剥离技术提供了参考，对利用智能剥离技术制备半导体器件有重要意义。

关键词: 离子注入；起泡；智能剥离；微裂纹

中图分类号: TN305.2　**文献标志码:** **A**　**doi:**

1. 背景

半导体技术的前几十年基本上是建立在第一代半导体材料(以硅和锗为代表)和第二代半导体材料 (以砷化镓为代表) 的基础之上的，但由于禁带宽度窄，上述半导体材料使用受到限制。第三代半导体（以氮化镓和碳化硅为代表），因其禁带宽度大、可承受击穿电压高、能耗低等性能，被广泛应用在国防雷达、卫星通讯等技术领域。在大力发展第三代半导体的同时，第四代半导体（以氧化镓，金刚石和氮化硼为代表）也备受关注[1-4]。其中绝缘体上的硅(silicon-on-insulator, SOI)器件以其特有的结构，可以实现集成电路各元器件的绝缘隔离，消除体硅 CMOS 中的寄生闩锁效应，同时还具有寄生电容小、集成度高、速度快、工艺简单和短沟道效应小等优点。因此，SOI 材料特别适用于制造低压，低功耗电路和抗辐照器件[5-6]。SOI 技术的发展使得高迁移率材料与绝缘体材料能够完美结合，在超大规模集成电路应用中比传统的体硅工艺具有显著优势。目前制备 SOI 材料的工业技术主要有两种，分别是注入氧分离法（SIMOX）和绝缘体上键合硅法（BSOI）。SIMOX 工艺生产耗时，生产成本高，而 BSOI 工艺中硅层厚度变

---

[1]**收稿日期:** 2023-12-25; **修改日期:** 2024-04-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目（11475229）

作者简介: 张晋涛(1987—)，男,江西吉安人。博士研究生,主要从事先进核能材料，铅铋腐蚀等方面的研究； E-mail: 3114679599@qq.com

通信作者: 李炳生，E-mail: libingshengmvp@163.com

化以及晶圆之间的界面处形成缺陷问题，都不能满足超大规模集成（ULSI）器件结构加工和制造要求。智能剥离（Smart-Cut）是国际上制造 SOI 材料的主流制备技术，最早由 Bruel 于 1995 年提出[7]。该方法首先采用氢离子注入硅，在键合后利用退火诱导硅层剥离，从而进行层转移。其主要制备流程如图 1 所示。

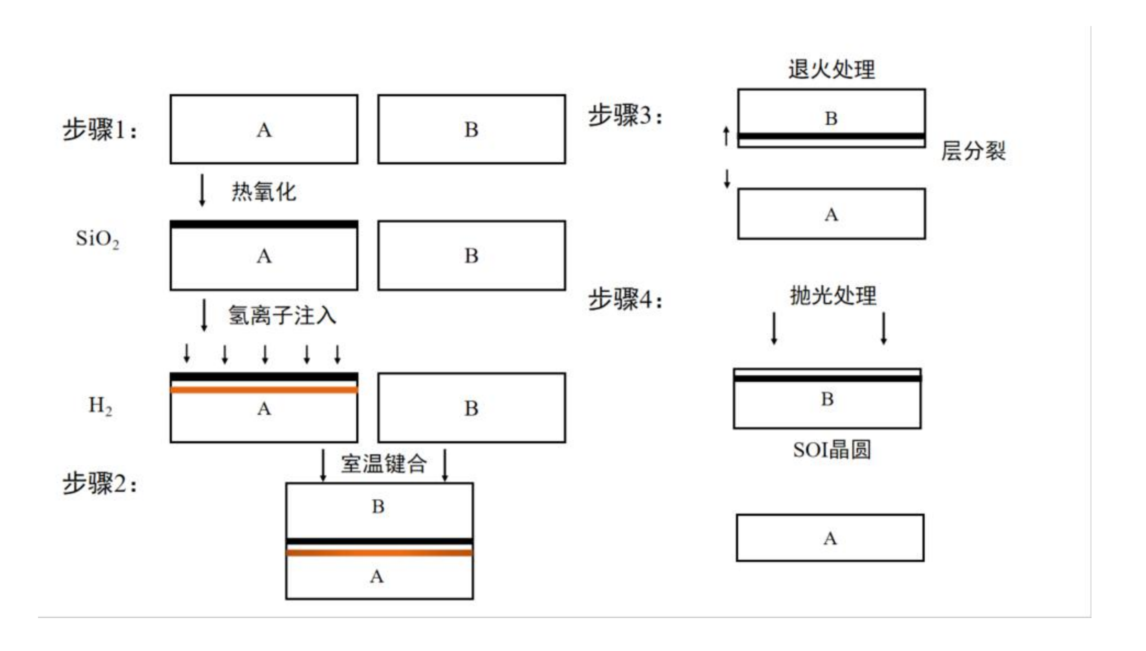


图 1 Smart-Cut 技术制备 SOI 材料过程示意图

其主要过程分为四个部分：

(1) 氢离子注入硅晶片；

(2) 将注氢硅片与另一支撑片在室温下键合，(两个硅片之间至少一片的表面要有二氧化硅覆盖层)；

(3) 经适当退火处理使注氢片完整裂开，形成绝缘体上硅结构；

(4) 对表面进行化学机械抛光，去掉残留损伤，为器件制备提供光滑表面。

与传统的 SOI 合成方法相比，Smart-Cut 技术制备的 SOI 晶圆具有显著的优势。首先，可以通过控制注入氢离子能量使硅层具有精准可控的厚度（在 5nm 范围内）和均匀性；第二，得到的晶圆表面粗糙度和螺旋位错密度低、晶体质量高，能够满足 SOI 晶圆加工和制造的要求；第三，与 SIMOX 相比，Smart-Cut 技术需要氢离子注量更低（两个数量级），并且在注入期间不需要对晶圆进行加热，显著降低了制造成本，并且 Smart-Cut 技术所涉及的基本步骤均可在标准微电子设备上操作；最后，采用 Smart-Cut 技术制备的硅片经过处理能够循环利用、节约材料，具有较好的经济效益。该方法也适用于将单晶硅或其它半导体(Ge, SiC, GaAs 或 InP)薄膜转移到不同类型的衬底(例如，玻璃、金属、聚合物)[8-9]。不同半导体材料发生层分裂或剥离的条件不同，所需注入离子注

量、能量、注入温度以及退火温度也存在差异。研究不同材料层分裂和剥离的机理及条件可以提高智能剥离的效率，进而提高所制备晶圆的质量以及经济效益。

2. 离子注入材料的起泡和剥离机制

Smart-Cut 技术的关键点是通过注入离子（注 H、注 He 或二者共注入），在被注入材料中获得含有大量缺陷的薄层，并让被注入材料沿着薄层发生分裂。注量决定键合后经退火时能否在注入损伤峰或浓度峰处裂开，而注入能量决定剥离层的厚度。

2.1 离子注入缺陷形核

当一定注量的离子注入半导体材料（以 H 离子注入硅晶体为例）后，会产生空位和间隙缺陷。缺陷捕获注入的氢原子，可以降低硅的断裂应力。随后退火处理，H 注入产生的高残余应力（或内压）引起的弹性应变能和退火过程中提供的热能使晶体中的 Si-Si 键发生断裂，形成新的 Si-H 键，进而在晶体中形成 Si-H 络合物，晶体中形成的络合物会演变成盘状空腔和微裂纹等缺陷。退火过程中产生的 H_2 分子会聚集在空腔中，促进微裂纹生长，其过程示意图如图 2 所示。

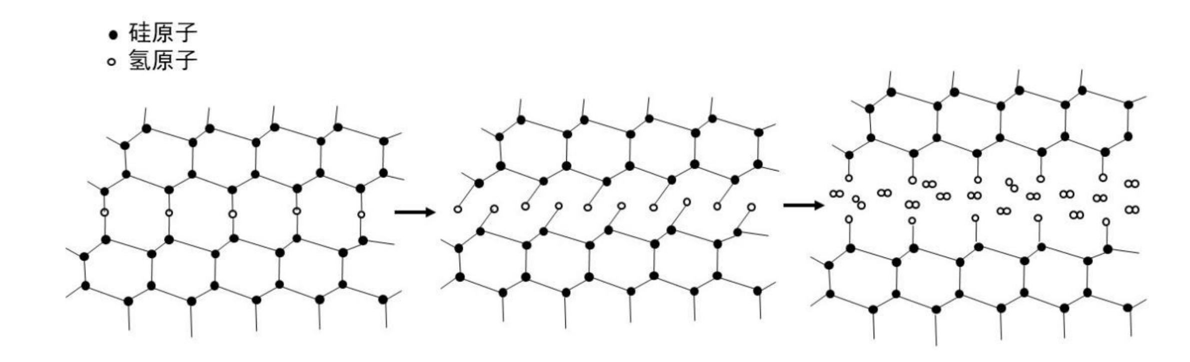


图 2 氢注入硅缺陷形核过程示意图

当两个缺陷的间距非常接近时，H_2 分子可能会由于内部压力的差异而从一个缺陷迁移到另一个缺陷，此时，小尺寸缺陷会消失，而大尺寸缺陷会生长，这被称为奥斯特瓦尔德熟化机制 (Ostwald Ripening)。Volmer-type 模型定性描述在氢过饱和的硅中盘状空腔的形核过程，半径为 R，厚度为 t 的盘状空腔成核时总的自由能计算公式如下[10]，

$$\triangle G(R)=-\pi R^2 t\triangle G_v+2\pi R\gamma t+2\pi Rc\ ln(R) \quad (1)$$

其中$\triangle G_v$ 是过饱和状态与盘状空腔状态下单位体积的能量差，$2\pi R\gamma t$ 是盘状空腔核的周长能，$2\pi Rc\ ln(R)$是空腔成核产生的应变能（其中 c 为常数）。但在离子注入条件下，硅晶体处于双轴压应力状态下，需要附加公式进行修正。

$$-\int_0^R \sigma_{nn} b_n 2\pi r\,dr = -\sigma_{nn} b_n R^2 \quad (2)$$

其中σ_{nn}为作用于盘状空腔的外加应力，b_n是盘状空腔环的伯格矢量，$\sigma_{nn} b_n$称之为张量积。盘状空腔的成核和生长都受到离子注入产生的应力的影响，其中相关参数对不同取向的盘状空腔成核和生长具有不同的影响。Nastasi 等[10]进一步证明了离子注入损伤产生的面内压应力有利于平行于样品表面的盘状空腔成核和生长。空腔内部的 H_2 分子提供的压力是盘状空腔形核和生长的动力。盘状空腔演变为微裂纹，在 H_2 分子作用下，裂纹内部压力增大，从而发生裂纹扩展，导致材料表面发生剥离。

2.2 气泡/裂纹生长的热力学模型

晶圆剥离发生在退火过程中，是离子注入区的气泡横向生长的结果。引起剥离有两个主要原因：内部气体压力[11]和横向应力诱导的表面屈曲[12]。一般来说，起泡/剥离只发生在合适的条件下，即当 h/R <<1 时，其中 h 是裂纹所在的深度，R 是裂纹的半径[13]。当裂纹扩展到一个特征尺寸时，就会发生起泡/剥离。Freund[14]在假设完全剥落的情况下， 可由公式

$$J_{min} = \frac{8}{3}\frac{\gamma}{kT} \quad (3)$$

可以推测材料内部微裂纹发生扩展的阈值注量，其中 J 为离子注量，单位为 atoms/cm^2， γ 为材料的表面能，k 是玻尔兹曼常数，T 为开尔文温标。当 $J>J_{min}$ 时，裂纹可以在整个晶片上完全剥离；反之，当 $J<J_{min}$ 时,裂纹扩展将受到抑制。Han 等[15]研究了氢气泡半径的大小与退火时间，退火温度，注量存在以下关系：

$$a(t, T, \Phi_0) = \frac{3\pi E \Phi_0[1-\exp(-kt)]k_B T}{16(1-\nu^2)p^2} \quad (4)$$

当 H 注入硅并开始分裂时，气泡半径应等于裂纹的临界半径。气泡生长的最大半径 $a_{max} = 1.5a_{crit}$，裂纹的临界半径$a_{crit} = \frac{\pi\gamma(T)E}{0.18p^2(1-\nu^2)}$，对于不同的注量，晶片分裂所需的时间是退火温度的函数，满足下列关系式：

$$t(T) = -10^{-12}\exp\left(\frac{E_a+E_d}{k_B T}\right)\ln\left(1-\frac{14.8\gamma(T)}{k_B T \Phi_0}\right) \quad (5)$$

剥离时间主要取决于激活能和氢原子迁移能，通常认为高注量的氢注入硅中发生剥离时间小于低注量注入。通过研究离子注入引起气泡压力和材料中的应力变化，有助于分析离子注入层中由材料内部气泡引起的变形，进而优化剥离条件。Sharma 等[16]使用 FvK 薄板理论来研究应力和内压对裂纹扩展、离子注入层气泡形成和剥离的耦合效应[17-18]。该理论模型如图 3 所示。

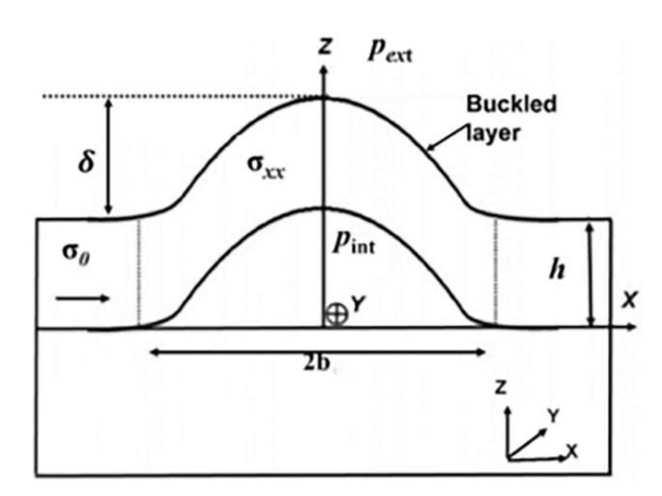


图 3 沿 y 轴的屈曲层示意图. 2b 是表面起泡 沿 x 轴的直径，h 是注入层的厚度，σ是沿 z 轴屈曲层中出现的最大变形量

其中σ_0被定义为初始离子注入层中的水平方向的正压应力，σ_{xx} 是屈曲层中的应力，它决定了弯曲形状。屈曲层的顶部表面存在内部压力（P_{int}）与外部压力（P_{ext}）的压力失配ΔP满足其关系$\Delta P=P_{int}-P_{ext}$。在这个理论中，衬底被认为是刚性的（夹紧边界条件）。此外，由于氢气在气泡中扩散，认为初始水平注入层中的应力$\sigma_0>0$和$\Delta P>0$，ΔP随着σ_0的增加而减小。并且气泡的形状取决于弯曲层中的应力σ_{xx}，当屈曲膜完全松弛（$\sigma_{xx}=0$）时，屈曲层中出现最大垂直应力（σ_c）。

在此条件下，临界压力变化满足公式：

$$\triangle P_c=\sqrt{\frac{105\sigma_0 E}{16(1-\nu^2)}}\left(\frac{h}{b}\right)^3 \qquad (6)$$

平面层内应力满足公式：

$$\sigma_0=\frac{64E}{105(1-\nu^2)}\left(\frac{\sigma}{b}\right)^2 \qquad (7)$$

其中E和ν分别为材料的杨氏模量和泊松比。

2.3 材料断裂韧性

在材料中注入高注量的 H 或其他离子会产生肿胀、起泡和剥落等可见的宏观效应，离子注入过程中产生的微腔生长和合并导致微裂纹的形成，在 Smart-Cut 工艺过程中和其它基于离子注入 SOI 制造技术中，损伤层中的裂纹扩展面平行于晶圆表面。氢注入硅晶圆生长的微裂纹倾向于（100）平面。在内部压力的驱动下，当纳米裂纹尖端的应力强度因子（K_I）大于材料的断裂韧性（K_{IC}）时，会发生裂纹扩展[19]。

其中应力强度因子的计算公式为：

$$K_I = 2P_{eq}\sqrt{\frac{D_{eq}}{2\pi}} \tag{8}$$

P_{eq}和D_{eq}分别是微裂纹的平衡压力和直径。

其中平衡压力的计算公式为：

$$P_{eq} = \sqrt{\frac{2\pi\mu\gamma}{(1-\nu)D_{eq}}} \tag{9}$$

不同材料的断裂韧性不同，一些常见的半导体的基本参数和断裂韧性如表1所示。

表 1 常见半导体的基本参数和断裂韧性

材料	剪切模量（GPa）	表面能($J\cdot m^{-2}$)	泊松比 (ν)	杨氏模量(GPa)	断裂韧性 ($MPa\cdot m^{1/2}$)
Si	68	1.38	0.22	130	1.19
GaAs	32.85	0.86	0.31	86	0.433
InP	24	1.42	0.22	61	0.5
AlN	131	2.01	0.287	340	2.6
GaN	67	1.97	0.352	150	0.8
SiC	160	3.5	0.20	548	3.3
Ga_2O_3	88	2.12	0.27	224	0.871

2.4 激活能

在 Arrhenius 图中，在注入 H 的不同半导体材料所形成光学检测表面起泡所需的时间随退火温度的变化满足以下公式[20]：

$$1/t \propto \exp(-E_a/kT) \tag{10}$$

其中 k 代表玻尔兹曼常数，T 表示开尔文温标，E_a 表示激活能。通过绘制表面气泡形成时间与退火温度的关系图，可以得到材料在不同注入条件下的激活能，如图 4、图 5 所示。Tong 等[20]测量了在不同温度下完全剥离所需时间，发现氢注入并将其转移到氧化硅晶圆上所需的时间大约比表面起泡长十倍，但二者具有相同的激活能。Ostwald 熟化过程需要的激活能等于氢、空位迁移能和形成能之和。并发现 Si、Ge、SiC 以及金刚石发生剥离的激活能接近于各自的键能，作者认为激活能与键能有关。因此，通过观察表面起泡和剥离来评判 Smart-Cut 阈值是一种简易有效方法。常见的半导体材料的激活能如表 2 所示。

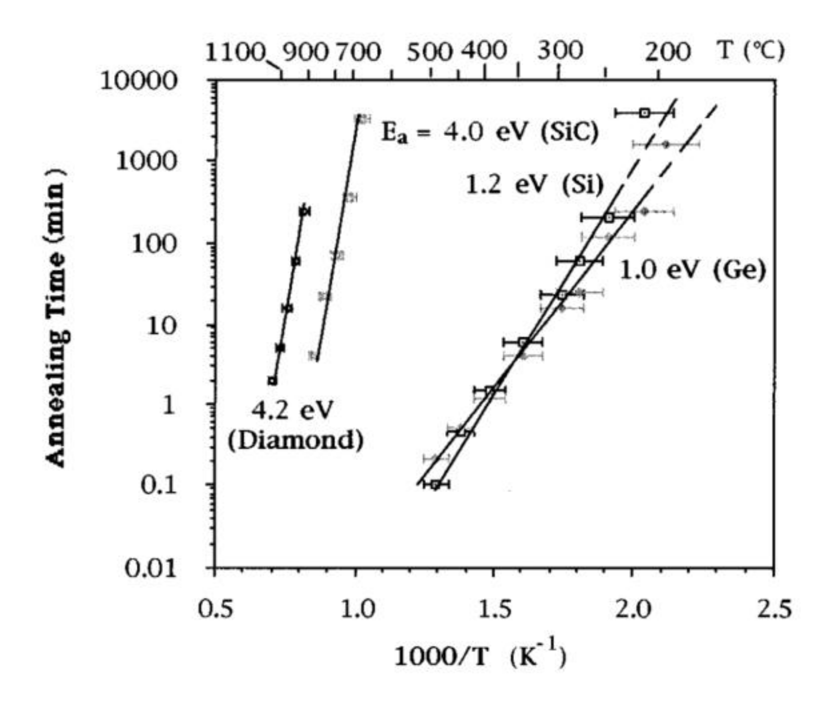


图 4 在注入氢的 Si、Ge、SiC 和金刚石表面出现光学可检测的气泡所需的时间随退火温度的关系(引用图片来自参考文献[20])

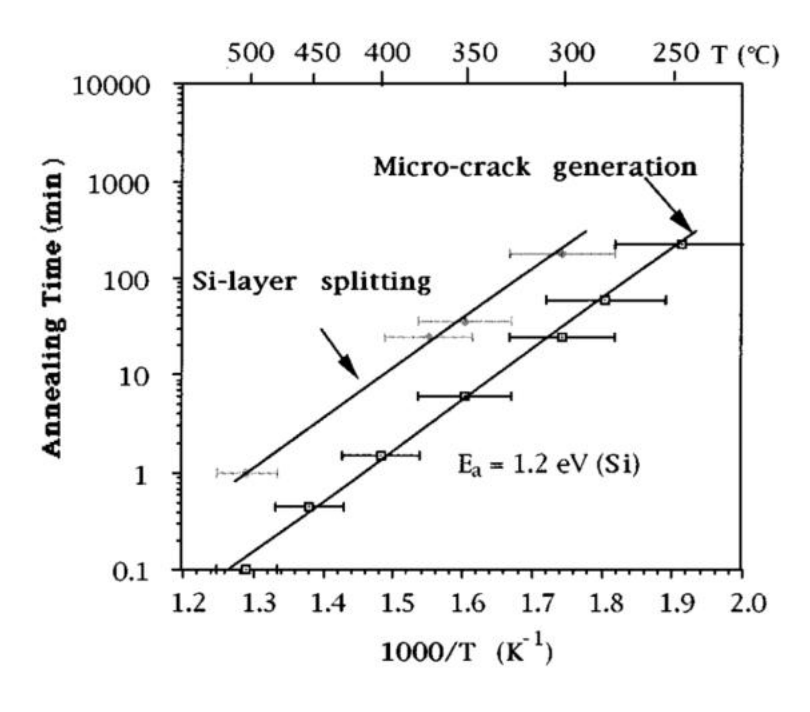


图 5 注入氢的硅晶片未键合和键合完全剥离所需的激活能对比。(引用图片来自参考文献[20])

表 2 常见半导体材料在不同条件下的激活能

材料	注入条件	激活能	参考文献
InP	He^{+}:100keV 5×10^{16}ions/cm^2	0.74eV (225℃-300℃)	[21]

GaN	H_2^+:100keV 1.3×10^{17} ions /cm^2	0.3eV (300℃-400℃) 1.79eV (350℃-400℃) 0.48eV (400℃-700℃)	
AlN	H_2^+:100keV 1.0×10^{17} ions /cm^2	1.16eV (450℃-550℃) 0.44eV (550℃-750℃)	
GaAs	He^+: 105 keV 5.0×10^{16} ions /cm^2	(100) GaAs : 1.1 eV (175-225℃) 和 0.41 eV (225-325℃) (111) GaAs : 1.52eV (175-225℃) 和 0.66 eV (225-325℃)	[22]
	105 keV He 5.0×10^{15} ions/cm^2 + 160 keV H_2^+ + 2.0 × 10^{16} ions /cm^2 或者 160 keV 2.0 × 10^{16} ions/cm^2	0.77eV for He+H 共同注入 0.87 eV for H 单独注入	
Si	H_2:160keV 5.0×10^{16} ions /cm^2	1.7eV	[20]
Ge	H_2^+:160keV 5.0×10^{16} ions/cm^2	1.0eV	
SiC	H_2^+:160keV 5.0×10^{16} ions/cm^2	4.0eV	
金刚石	H_2^+:120keV 5.0×10^{16} ions/cm^2	4.2eV	
GaSb	H^+:140keV 6×10^{16} ions/cm^2	1.8eV (50℃-90℃) 0.3eV (90℃-230℃)	[23]

Singh 等[21]从 InP，GaN，AlN 材料起泡时间随退火温度的 Arrhenius 曲线图中得到，在不同的温度段进行退火处理，得到材料发生剥离的激活能与不同温度下注入的氢原子在损伤区的迁移速率有关。Sharma 等[16]在 Arrhenius 图中得到 4H-SiC 的激活能为 0.8eV，该过程是由扩散控制。激活能与氢原子在材料内扩散有关，取决于氢注量和退火温度。

3. 常见半导体材料的剥离条件

3.1 第一代半导体的剥离条件

第一代半导体以硅为代表，制造 SOI 材料的主要方法是采用 Smart-Cut 技术。硅在不同注入和退火条件下的起泡/剥离现象如表 3 所示。

表 3 不同条件下 Si 的起泡/剥离现象

注入条件	退火条件	现象	参考文献
(100)，(110)，(111) 40keV 或 50keV 2-8× 10^{16}H /cm^2 离子注量率：4×10^{13}ions /cm^2 · s^{-1} 室温	在空气中 350-650℃退火	不同晶面取向的硅的激活能相同，高温为 0.7eV，低温为 1.7eV； 低温和高温状态之间的转变温度： T_{tr} (110) >T_{tr}(111) >T_{tr}(100) T_{tr} (110)≈550℃, T_{tr} (111)≈450℃, T_{tr} (100)≈380℃； 起泡速率：(100)>(111)>(110)。	[24]
40keV，6×10^{16}H^+/cm^2 室温，-140℃	在空气中 300-500℃行退火	-140℃注入氢，在 500℃退火后观察到剥离； 室温下注入氢，在 400℃观察到剥离。	[25]
掺杂（~10^{-3}/Ω · cm）/未掺杂 B 的 Si(001) 10keV，H_2^+/D_2^+ 室温	在 N_2 氛围下 900℃快速退火 30s	掺杂 B 的硅样品可以降低起泡所需的注量和温度； 注入 D 比注入 H 使材料产生起泡现象所需的注量和温度增大。	[26]
p-Si（100），(111） 1-3MeV 4×10^{16}-1×10^{17}	在空气中 350℃，450℃，	（111）取向的硅能够起泡/剥离所需的最小注量为 5×10^{16}H/cm^2，（100）取向为	[27]

H /cm² 室温	700℃退火 10-30min	$1\times10^{17}H/cm^2$，（111）取向比（100）取向更利于剥离。	
H、He 共同注入，33keV He^+ + 30keV H^+ $7.5\times10^{15}H^+/cm^2 + 1\times10^{16}He^+/cm^2$ 室温	在 N_2 氛围中 450℃退火 20min 或在 750℃快速热退火 20s	退火后发生剥离，在注入层可见 3-10nm 的盘状气泡缺陷。	[28]
33keV He^+ + 30keV H^+, $1\times10^{16}H^+/cm^2 + 1\times10^{16}He^+/cm^2$ 室温	在 N_2 氛围中 200-450℃退火 1h	退火后发生剥离，可以观察到表面起泡和凹坑，在注入层出现微裂纹，深度约 400nm。	[29]
p-Si（001），室温 168keV，H_2^+ + 345keV He^+ 总注入量：$2\text{-}10\times10^{16}$ cm^{-2} 低电流密度（LC）：0.25μA/cm² 高电流密度（HC）：1.5 μA/cm^{-2}	350-700℃退火 30 min	在 LC 条件下，最大效率的剥离条件为 $\Phi_T = 6\times10^{16}cm^{-2}$；在 HC 条件下注入 $\Phi_T = 4\times10^{16}cm^{-2}$ 并在 450℃下退火，可得到约为 1.5μm 厚的膜，表面粗糙度约为 13nm。	[30]
Si(100)，室温 注 He:160keV, 5×10^{16} He/cm² 注 H：40keV，110keV, 160keV, $1\times10^{16}H/cm^2$	800℃退火 1h	40keV 样品出现局部剥离；110keV 样品出现大面积剥离；160keV 样品出现局部剥离。	[31]

3.1.1 氢离子注入

Wang 等[32]利用分子动力学（MD）模拟的方法分析了智能切割技术中氢离子注入<100>晶向单晶硅的过程，研究了注入能、氢离子注量和注入温度对 H 原子分布、缺陷产生速率的影响。结果表明，增加注入温度会提高<100>类型缺陷形成速率，因为(100)-H 盘状空腔能够促使二维裂纹形核与生长。因此，增加温度能够降低氢注入发生剥离的阈值注量。To 等[33]研究了 H 注入晶体硅后退火后的力学特性，结果表明在一定的低氢注量和退火温度下，Si 在注入后退火过程中会产生缺陷，从而增加张应力。氢注入诱导的（001）晶面应变在退火过程中以不同的速率湮灭，与注量相关。因此退火温度和注量应保持在一定范围内，过高注量反而将降低剥离效果。Hochbauer 等[34]研究了单晶硅离子剥离机制，采用 40keV 氢离子注入单晶硅，注量 $1\sim10\times10^{16}H/cm^2$，然后在 600℃退火。研究发现剥离位置与注量有关：$5\times10^{16}H/cm^2$ 注入剥离位于损伤峰处，而 $1\times10^{17}H/cm^2$ 注入剥离位于浓度峰处；剥离效率在 $5\times10^{16}H/cm^2$ 时最大，此时对应的平面内压应力值最大，继续增加注量，剥离效率降低。卢瑟福沟道谱显示当注量为 $1\times10^{17}H/cm^2$ 时，沟道谱的产额接近随机谱，说明此时损伤层已经出现非晶化。非晶化引起材料塑性变形，导致平面内压应力值降低，二维盘状空腔生长受到抑制。Zheng 等[24]研究了 40~50 keV 能量的氢离子注入三种不同晶向的单晶硅表面起泡，发现晶面取向对起泡激活能没有影响。同样，样品注入 H 后的损伤程度、 Si-H 络合物的形成以及转移层的表面粗糙度与样品取向也无明显关系。但是，样品注入 H 后的损伤程度对于高温区和低温区激活能的转化温度有一定影响，（110）、（111）和（100）取向的转化温度分别为 500℃、450℃和 380℃。由于不同取向的面原子密度不同，不同取向的样品的起泡速率也存在差异，表现为（100）>（111）>（110），即（100）晶面注氢更容易剥离。面内应力的计算公式为：

$$S=\int_0^{t_s}\sigma(x)dx=\frac{E_s t_s^2}{6(1-\nu)}\left(\frac{1}{R_i}-\frac{1}{R_s}\right) \tag{11}$$

其中σ_x是给定深处的局部面内应力，E_s为杨氏模量，ν是泊松比，t_s是衬底厚度，R_s和R_i分别是注入前后硅的曲率半径。研究表明（100）取向的面内应力随注量的增加呈线性增加，并且面内应力最小，而（110）取向的面内应力最大。利用透射电镜分析 40 keV H^+，注量 6×10^{16} ions/cm^2，室温注入后三种晶面取向微观结构，发现（100）晶面入射的材料内部存在大量平行入射面的二维盘状空腔，而（111）和（110）晶面入射的样品内部只看到了大量的缺陷团簇和位错环，这解释了（100）取向的单晶硅容易剥离的原因。另外，作者认为不同取向单晶硅剥离效率与 Si-Si 键断裂密度有关。（100）、（111）和（110）面原子密度分别为 6.78×10^{18} atoms/cm^2、7.80×10^{18} atoms/cm^2 和 9.59×10^{18} atoms/cm^2, 较低面原子密度意味着剥离过程中 Si-Si 断键数目低，裂纹更容易生长。注入离子的能量也会影响剥离效率。Braley 等[27]研究了 1.5MeV H^+注入（100）和（111）两种取向硅的起泡/剥离效率，注量为 5×10^{16}H/cm^2~1×10^{17}H/cm^2，经 700℃退火 10min，（111）取向的硅比（100）硅更容易剥离。（111）取向的硅能够起泡/剥离所需的最小注量为 5×10^{16}H/cm^2，而（100）取向的硅需要的最小注量为 1×10^{17}H/cm^2。根据红外吸收光谱发现高能注入样品内表面的 Si-H 模式以及缺陷的演变与低能注入有所不同，样品在高能注入时电子能损较高，电子能损会导致材料温度升高，等同于退火，因此（111）Si 退火温度阈值比（100）Si 的低。通过 SEM 和 AFM 观察不同注入能量剥离下的样品，发现 Si 衬底的取向与其形貌密切相关。（111）取向没有特殊形貌，但在（100）取向的硅表面可以观察到方形晶粒，如图 6 所示。注入能量为 2MeV 的表面晶粒尺寸约是 1.5MeV 的两倍，并且它们的均方根粗糙度分别为 126 nm 和 57 nm。在高能（MeV）和低能（keV）H^+注入条件下，（100）取向和（111）取向的剥离效率存在差异，其原因在于（111）Si 和（100）Si 的杨氏模量分别为 180GPa 和 130GPa，意味着 MeV H 离子注入（111）Si，材料内部微裂纹更容易在（111）面内生长，很少走“之”字形，这与剥离后基底表面形貌结果一致。另外，（111）取向的表面能为 1.23J/m^2，小于沿（100）取向的表面能 1.36J/m^2，所以裂纹更容易沿（111）取向扩展。

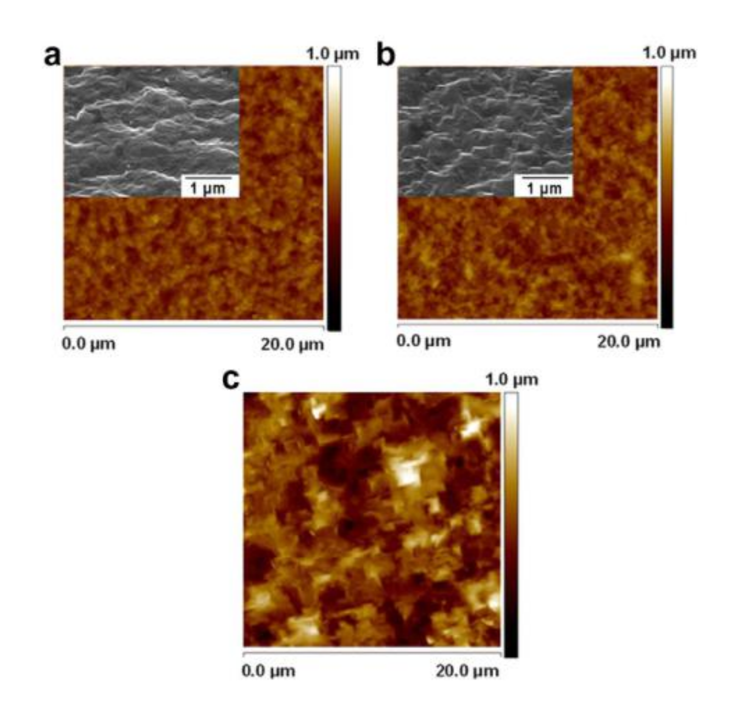


图 6 分层后的基底表面(a) 注入能量为 1.5MeV，注量为 $1\times10^{17}H/cm^2$ 的(111)Si，(b) 注入能量为 1.5MeV，注量为 $1\times10^{17}H/cm^2$ 的(100)Si，(c) 注入能量为 2MeV,注量为 $1\times10^{17}H/cm^2$ 的(100)Si。(引用图片来自参考文献[27])

注入温度也会影响剥离的效果，样品的剥离位置与注入温度密切相关。Lee 等[25]的研究结果表明注入温度为室温时，剥离位置与最大 H 浓度深度相同。但注入温度为-140°C 时，剥离位置比最大 H 浓度深度浅。在室温下注入 H 得到的转移层比在-140°C 下注入 H 得到的更厚、粗糙度更小、导电性更强。比较两种温度下注入 He 的剥离情况，由于 He 和 Si 原子之间没有化学作用，所以晶格损伤恢复更依赖温度。

对样品进行离子掺杂也会影响样品的起泡/剥离， Desrosiers 等[26]研究了掺杂 B 原子以及注入 D 与注入 H 对硅样品发生起泡的注量和温度的影响。利用原子力显微镜观察样品表面的起泡程度，发现在硅样品中掺杂 B 可以降低起泡所需的注量，注入 D 比注入 H 使材料产生起泡现象所需的注量更大。对于样品缺陷的具体演变过程，常采用拉曼光谱和红外光谱共同分析不同退火温度下 Si-H 键和和 V_nH_m 团簇的变化情况。硅样品倾向于在低温和低注量的条件发生起泡，与样品中存在且占主导的多氢氢化络合物（VH_3,V_2H_6,VH_4）有关。掺杂 B 的样品在较低的退火温度下，多氢氢化络合物的振动峰在拉曼光谱中占主导。由于多氢氢化络合物是样品发生起泡/剥离的重要前驱体，所以得出掺杂 B 的硅样品可以降低起泡所需的退火温度。与注入 H 的样品相比较，注入 D 的样品中多氢氢化络合物的振动峰在拉曼光谱中占主导所需要的退火温度更高。Düngen 和 Chabal 等[35-36]研究了 H 相关缺陷随退火温度演化过程，证实了多氢氢化络合物能够促进硅剥离。当退火温度升高，

多空位氢化络合物振动模式的峰强度会减弱甚至消失，多氢氢化络合物的振动模式峰会增强，样品起泡/剥离发生。注量率也会影响剥离，Reboh 等[30]解释了在低电流密度条件下样品产生局部起泡/剥离是通过将最初形成的充满气体的盘状空腔与演化为直径为数微米的裂纹导致剥离的过程，如图 7 所示，而在高电流密度下样品产生剥离的行为可以用单个形核点触发的不稳定裂纹扩展过程来解释。

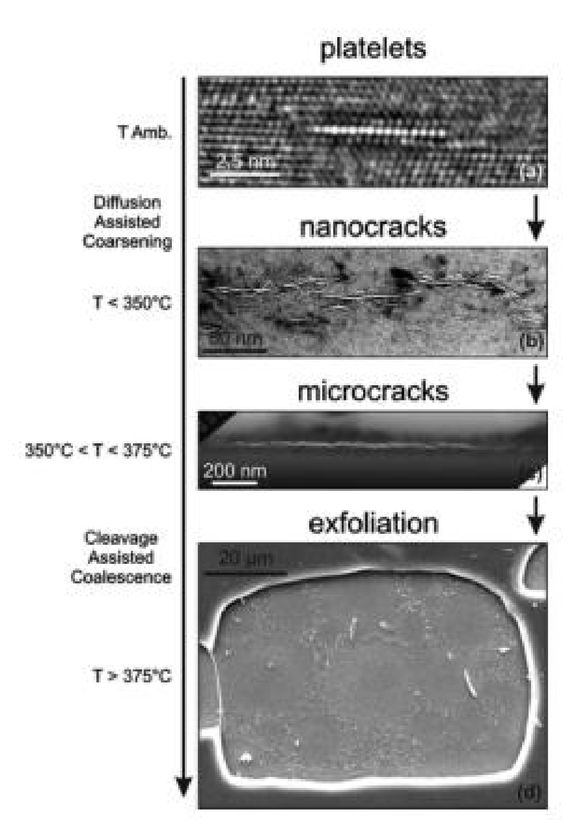


图 7 在低电流密度条件下不同温度下微观结构的演变示意图（a）在离子注入期间或者低温退火温度下形成的充满气体的盘状空腔（b）盘状空腔粗化形成的纳米裂纹（c）纳米裂纹粗化形成的微裂纹（d）微裂纹生长合并导致表面剥落(引用图片来自参考文献[30])

3.1.2 氢、氦离子共同注入

通常认为硅发生起泡/剥离过程是由于注入氢与硅衬底中的硅原子发生化学相互作用（断键和内表面钝化）和物理相互作用（气体聚并、压力和断裂）共同引起的。氦属于惰性原子，不会与衬底中的硅原子发生化学相互作用，但会与硅发生物理相互作用。因此采用氢氦共同注入会产生协同作用，显著降低硅材料发生起泡/剥离的阈值注量。产生协同作用主要表现在两个方面：一是氦能够促进空位与氢形成的盘状空腔的生长，二是提供内部压力，更有利于裂纹扩展和发生剥离[37]。Agarwal 等[28]已经证实氢氦共同注入使硅样品发生剥离的注量组合是 $1\times10^{16}He^{+}/cm^{2}$ (33keV) +

$7.5\times10^{15}H^+/cm^2$ (30keV)，低于单独注 H 的注量（30keV，6×10^{16} H^+/cm^{-2}）；起泡过程有两个关键组成部分: 一是含高密度的盘状空腔层的形成，二是气体的扩散和聚集提供动力，驱动盘状空腔生长成微裂纹。产生这种协同作用是因为 H 在第一个过程中更有效，因为它与注入损伤缺陷有化学相互作用，而 He 在第二个过程中更有效，主要是物理过程，提供内气压。因此，当 H 注量降低到恰好能够产生足够数量的盘状空腔，同时在退火过程中 He 的注量足以使空腔内部气体压强增加，就是最有效的剥离注量组合。为了具体地研究氢氦共同注入时，样品在不同退火阶段产生应变和缺陷的演化。Duo 等[29]采用多种表征手段，发现随着退火温度的升高，氢气和氦气释放速率增大。在退火过程中，观察到部分注入的氢和氦转变为盘状空腔内的气体。盘状空腔内壁的表面能γ和注入氢和氦的密度（D_H/D_{He}）之间存在下列关系:

$$\alpha D_H + \beta D_{He} \gg \gamma \quad (12)$$

其中α，β为计算得到的常数。

氢氦共同注入样品，注入离子的顺序以及氢氦离子注入深度与剥离效果密切相关。 Nguyen 等[38]发现与仅注入 H 相比，在中等注量范围内用 H 和 He 共同注入 Si 时，预注入 H 的样品观察到的部分非晶化不会影响转移层的粗糙度。Chao 等[39]利用拉曼光谱详细研究了 H/He 离子的注入顺序以及 He 离子的深度分布对于硅起泡特征的影响，如图 8 和图 9 所示，起泡效率与共同注入 H 和 He 离子所产生的协同效应有很大关系。对样品进行退火，多空位氢化络合物会向多氢氢化络合物转化（如 $V_2H\rightarrow V_2H_6$），有利于促进材料的起泡或剥离。起泡效率的降低可能是 He 注入会促进多氢氢化络合物（$VH_3/V_2H_6,VH_4$）形成，以及 He 原子与 H 注入引起的多空位氢化络合物(V_2H,V_2H_2)发生相互作用形成纳米气泡，使得用于微裂纹演化的 H 原子比例降低，从而减小了裂纹内部压力。当 He 注入的能量比较高，注入深度大于 H 注入深度时，首先注入 He 有利于起泡。因为具有较高能量的 He 注入，造成的损伤可以促进多氢氢化络合物的形成，并且还可以防止破坏 H 原子形成的前驱体络合物。先注入 H 时，再注入 He 会破坏形成的多氢氢化络合物，H 注入诱导的空位和氢化络合物对 He 原子的捕获也会显著降低起泡效率。但是，当 He 注入深度小于 H 时，先注入 H 效果好。Daghbouj 等[40]研究了当注氢和注氦射程相同时，先注氢和先注氦对剥离的影响，其利用 6keV H^+和 12 keV He^+离子共同注入单晶硅（二者射程相同），发现当先注氢、后注氦时，氦注入会破坏先注氢形成的多氢络合物，导致难以剥离；但是，先注氦、后注氢，能够促进注入层剥离。

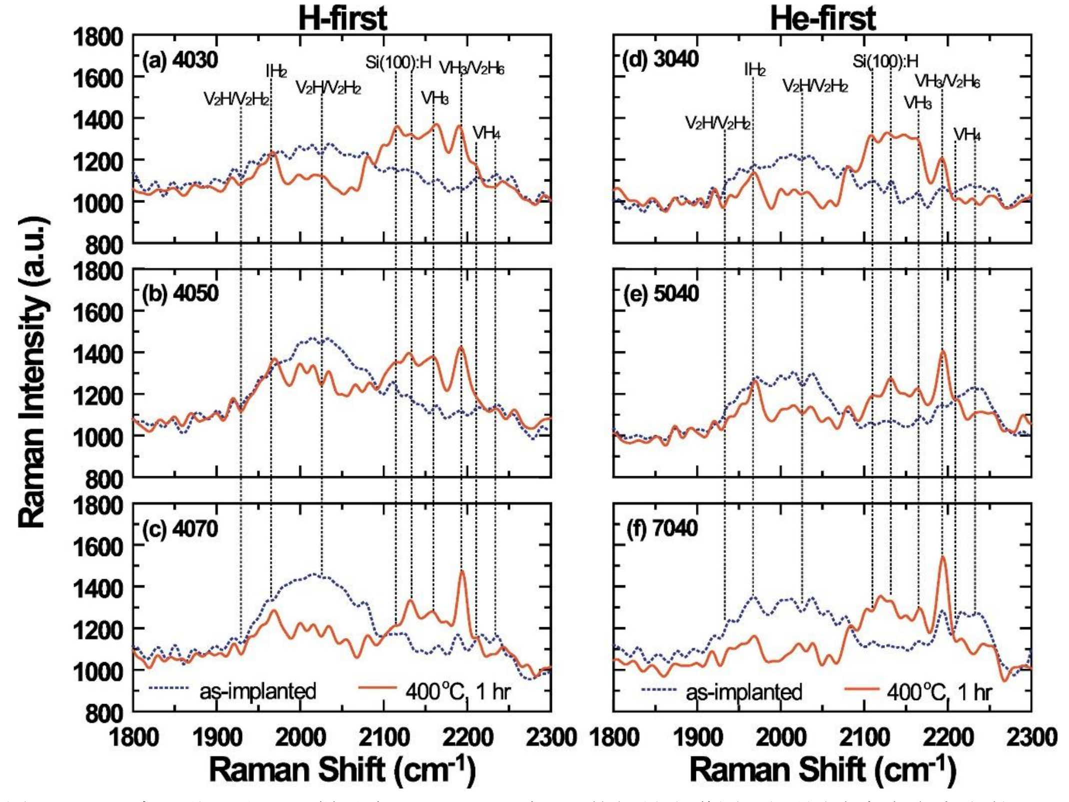


图 8 H/He 离子共同注入，样品在 400℃，退火 1h 的拉曼光谱图(引用图片来自参考文献[39])

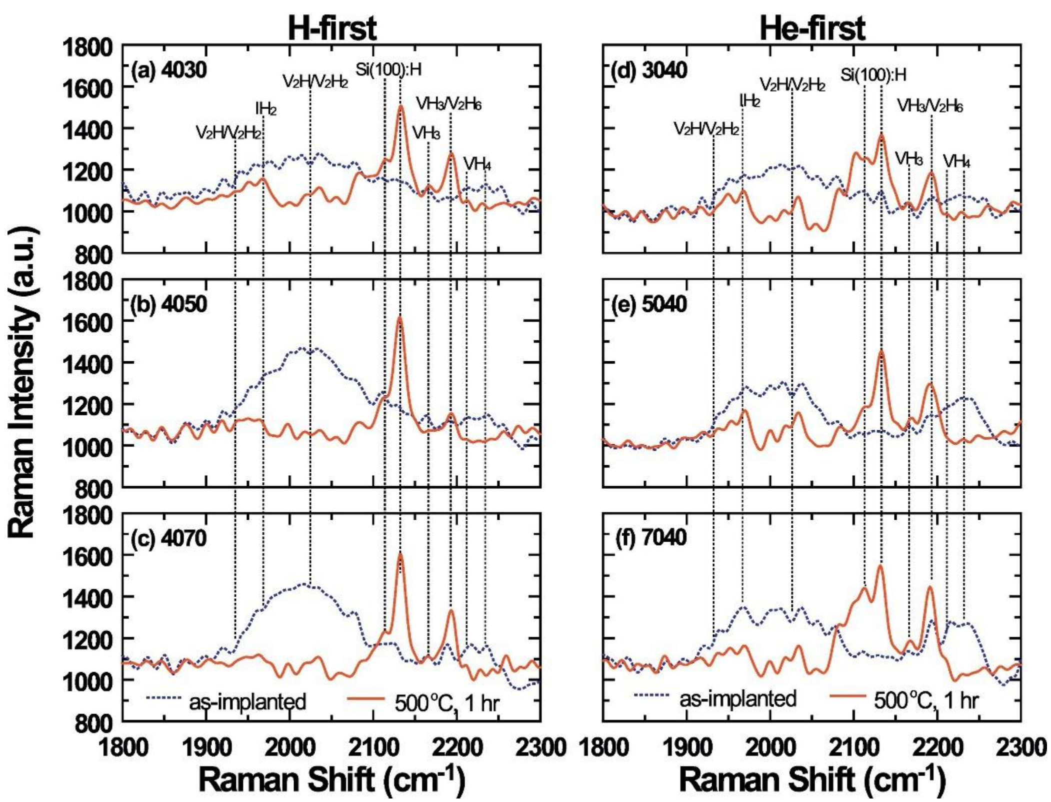


图 9 H/He 离子连续注入，样品在 500℃，退火 1h 的拉曼光谱图 (引用图片来自参考文献[39])

Liu 等[31]则是研究了 He 预注入对样品损伤剥离的影响。当能量较高的 He 注入到样品 Si(100) 后，在 He 注入的周围形成了一条气泡带，预注入高浓度 He 离子会在 H 注入区引入大量空位型缺

陷，随后注入不同能量的 H 会在样品的不同深度引入缺陷和 H 原子，He 预注入引起的空位缺陷会与 H 相互作用，并且 He 预注入在 H 注入区引入一定数量的 He 原子，有助于稳定 H 注入区产生的空位状缺陷。退火处理时将 He 从气泡中释放出来并向样品表面迁移，部分 He 原子被 H-空位团簇捕获，增大气泡内压。与单独注 H 或注 He 相比，共同注入能够促进 H-空位团簇的生长。

3.2 第二代半导体的起泡/剥离条件

3.2.1 GaAs 的起泡/剥离条件

表 4 不同注入条件下 GaAs 的起泡/剥离现象

注入条件	退火条件	现象	参考文献
He，40 或 50keV 2-10×10^{16}He/cm^2 室温，150℃，300℃	250℃或以上退火	室温和 150℃在注入期间发生起泡，在 250℃退火条件下发生剥离；300℃注入不发生剥离。	[41]
190 keV, H_2^+ 1×10^{17}H/cm^2，注量率为 3.3×10^{12}H/cm^2·s to 2.5×10^{13}H/cm^2·s 注入温度为-20℃-320℃.	700℃退火	剥离率随注量率增加而增大，但最低注量率的样品在 700℃退火未出现起泡现象； 在-20℃和 120℃注入时表面未出现起泡，但在 200℃注入时表面有起泡现象。	[42]
H_2^+，100keV 分两步注入（第一步 100℃以上，第二步 100℃以下） 注入温度：45℃-160℃ 注量：4×10^{16}H/cm^2 - 3×10^{17}H/cm^2	在空气或真空中 100℃-500℃退火 30-60min	第一步注量为 6×10^{16}H/cm^2，两步总注量为 2×10^{17}H/cm^2，在 170℃退火样品表面产生起泡现象，在 200℃退火时可在衬底上得到覆盖率为 50%，厚度为 400nm 平整的 GaAs 转移层。	[43]
H^+,H_2^+,D^+,D_2^+,10keV 10^{16}-10^{17}ions/cm^2，室温	在 400℃的氮气氛围中快速退火 30s	注量为 1.6×10^{16}He/cm^2 时，剥离深度为 75nm；注量>4×10^{16}He/cm^2 时，剥离深度为 155nm。	[44]
H^+,60keV 1-2×$10^{17}$$H^+$/$cm^2$ 注入温度:120-160℃ He^+，100 keV 1.5-1.8×$10^{16}$$He^+$/$cm^2$，室温	注 H: 退火 160-350℃; 注 He：退火 200-350℃	He^+的临界量（2.0×10^{16} He^+/cm^2）明显低于注入 H^+后起泡所需的临界量（1.5 × 10^{17} H^+/cm^2）；注氦剥离激活能为 1.03-1.15 eV。	[45]
105 keV，5×$10^{16}$$He^+$/$cm^2$ + 160keV，2×10^{16} H_2^+/cm^2 室温	225℃退火 14h	使薄的 GaAs 层分裂并转移到 Si 上；剥离激活能为 0.77-0.87 eV。	[46]
单独注入 25keV 5×10^{16} He^+/cm^2，室温 或 25keV 0.5×10^{16} He^+/cm^2 和 25keV 4×10^{16} H^+/cm^2 共注，室温	300℃退火 1h	单独注入 He^+或共注入 He^+和 H^+均可在 GaAs 表面产生起泡和剥落现象。	[47]

Webb 等[42]研究了注量率和注入温度对起泡/剥离的影响，发现在恒定温度下，晶格无序度随注量率的增加而减少。将晶格无序的增加归因于氢原子重新排列成盘状空腔和微裂纹，挤压周围晶格，导致表面起泡。鼓包的平均尺寸随注量率的增加而增加，鼓包的数量密度随通量的增加而减少，样品剥离程度随着注入通量的增加而增加，剥落程度的增加使得样品的晶格无序度降低。在恒定注量下，晶格无序度随注入温度的升高（-20℃~200℃）而增加。但当注入温度低于-20℃时，表面无鼓包形成。这是因为温度过低，氢的扩散减弱，不足以形成盘状空腔和微裂纹，导致材料不能发生剥离。但当注入温度为 320℃时，晶格无序度较低，缺陷在高温下容易恢复，盘状空腔较少，剥离同样也无法实现。Tong 等[48]认为 GaAs 在注入温度为 150~250℃发生剥离。鉴于 GaAs 发生剥离的窗口温度较窄，Gawlik 等人[43]采用两步注氢法，第一步注氢温度控制在 100℃以上，第二步注

氢温度控制在 100℃以下，较低的退火温度能够有效降低层与基板组合之间的热膨胀系数的差异所带来限制。两步注氢法的优点在于使得剥离所需的退火温度降低，原因在于温度较高注入时形成的纳米氢团簇可以捕获低温注入的氢，提高氢的利用率，促进微裂纹的形成，使得 GaAs 可以在 200℃时进行层转移。同样，Radu 等[46]发现氢和氦共同注入可以降低 GaAs 起泡和层转移的退火温度，得到氢、氦共同注入使材料的最佳起泡条件：先注入能量为 105 keV，注量为 5×10^{15} ions/cm^2 的 He^+离子，随后再注入能量为 160keV，注量为 3×10^{16} ions/cm^2 的 H_2^+，经 225℃退火大约 14h，可以使薄的 GaAs 层转移到 Si 衬底上。Huang 等[47]比较了单独注入 He 与 H、He 共注入，分别在室温下向(100)GaAs 中注入 25keV，$5\times10^{16}$$He^+$/cm^2 或 25keV $0.5\times10^{16}$$He^+$/cm^2+15keV 4×10^{16} H^+/cm^2 共注入，然后在 300℃退火 1h。研究发现单独注入 He^+或共注入 He^+和 H^+均可在 GaAs 表面产生起泡和剥落现象，但单独注入 He 表面剥离和气泡的密度、尺寸均大于 H 和 He 共注入。Follstaedt 等[49]发现在室温时向 GaAs 材料注入能量为 40keV 或 50keV、注量为 $2\sim10\times10^{16}$ ions/cm^2 的 He^+会产生起泡现象，随后在 250℃或以上温度退火会导致注入材料的损伤层发生剥离，并且还发现在 150℃注入 He 也可以得到类似的结果。材料发生剥离与材料内部气泡的团聚有关，但是当注入温度在 300℃时，GaAs 材料不会发生剥离。Woo 等[45]在室温注入 He 后并进行退火，GaAs 剥离所需 He 的临界量明显低于注 H。由于产生的微裂纹具有平行于注入表面的择优取向，微裂纹生长呈现“之”字形。Giguère 等[44]发现同位素效应，注入 5-10 keV 能量的 D 离子使(100)GaAs 材料发生起泡的临界注量比 H 高出 2-3 倍。10 keV He^+离子注入，注量为 1.6×10^{17}ions/cm^2，经退火处理能够发生剥离。相比之下，He^+离子辐照单晶硅，起泡注量大于 2×10^{17}ions/cm^2，可能原因与辐照形成的位错有关。

3.2.2 InP 的起泡/剥离条件

表 5 不同条件下 InP 的起泡/剥离现象

注入条件	退火条件	现象	参考文献
150keV H_2^+，5×10^{16} H_2^+/cm^2，-20℃	150℃和 300℃下进行退火	150℃退火，剥离层为 700nm，粗糙度为 2.8nm。 300℃退火，剥离层为 650nm，粗糙度为 8.5nm。	[50][51]
100keV H^+，$5\times10^{16}$$H^+$/cm^2；45keV，$4.5\times10^{16}$$H^+$/cm^2,室温，200℃	在 N_2 气氛下在 200℃或更高温度进行退火	只有在室温下条件下注入 H^+的样品才出现起泡现象，200℃注入无起泡。	[52]
150keV H_2^+，5×10^{16} H_2^+/cm^2, -15℃；100keV He^+ 5×10^{16} He/cm^2, -15℃	在 225℃-400℃条件下退火	注氢的样品在注入期间样品表面均发生起泡现象，注氦样品在退火后表面才出现起泡现象。	[53]
115keV He^+，2×10^{6} He^+/cm^2 + 75keV H^+ 3×10^{16} H^+/cm^2-7×10^{16} H^+/cm^2 Φ_H/Φ_{He}=1.5、2、2.5、3、3.5	150℃条件下退火 1h	Φ_H/Φ_{He}=1.5 和Φ_H/Φ_{He}=3.5 无起泡和剥离，Φ_H/Φ_{He}=2 材料表面起泡和剥落的面积达到 10%，Φ_H/Φ_{He}=2.5，材料表面剥离达到 90%，Φ_H/Φ_{He}=3 时，剥落层减少到 77%。	[54]

Hayashi 等[50-51]在-20℃，向 InP 材料注入能量为 150keV，注量为 5×10^{16}ions/cm^2 的 H_2^+，随后在 150℃和 300℃下进行退火。其研究认为在低温注入过程中 InP 材料内产生缺陷，然后经过高

温退火处理，缺陷捕获氢形成微裂纹导致材料表层剥离。退火温度影响剥离层的表面形貌和厚度。退火温度为 150℃，剥离层为 700nm，表面粗糙度为 2.8nm；而在 300℃退火，剥离层为 650nm, 粗糙度为 8.5nm。150℃时样品的剥落层略厚于 300℃的剥落层，并且样品粗糙度显著降低，这是因为缺陷对氢的有效捕获能力随温度增加而增大。Chen 等[52]发现在室温和 200℃时分别向 InP 注入相同能量和相同注量的 H^+，并在 200℃退火 10min，只有在室温下注入 H^+的样品出现起泡现象。XRD 数据发现在室温下注氢比在 200℃注氢引入的面外拉伸应变和相应的面内压应力要大，这有利于氢-空位形成，从而促进材料表面起泡/剥离。

Chen 等[52]利用氢离子注入 InP，发现在 200℃注入不会导致 InP 表面起泡，只有在室温下注入才会产生气泡。而预先室温注入低注量的 Ne^+，然后再进行 200℃ H^+注入，也不能够导致材料表面起泡。因为 InP 缺陷衬度经高温退火后变化明显，在 200℃注入时，注入的氢被大量释放，以及缺陷在退火后导致面内压应力降低很明显，不足以在损伤层中形成微裂纹。

Singh 等[53]研究了氦离子注入 InP，表面起泡激活能随退火温度的关系。向 InP 晶片注入能量为 100keV，注量为 5×10^{16} ions/cm^2 的 He^+，注入温度为 20℃或-15℃，退火温度为 225~400℃；其研究表明当退火温度为 225~300℃时，激活能为 0.74eV；而退火温度为 300~400℃时，激活能为 0.30eV。通过 XTEM 观察，经过 250℃退火 25 分钟后，在样品中观察到高密度的纳米空洞和平行于（100）晶面的微裂纹。纳米空洞聚集并形成微裂纹，最终由于微裂纹内大量氦原子聚集产生的内压而导致表面起泡。Daghbouj 等[54]研究了氦、氢共同注入 InP 的剥离效果。在室温下首先向 InP（001）单晶片注入 115keV、 2×10^{16} ions/cm^2 的 He^+,再注入 75keV、注入量范围 3×10^{16} ions/cm^2 到 7×10^{16} ions/cm^2 的 H^+，使 Φ_H/Φ_{He}=1.5、2、2.5、3、3.5。由于 He 和 H 之间的协同作用，临界注量显著降低，并且首先注入 He 可以更加有效降低材料发生起泡/剥离的临界通量。在 150℃条件下退火 1h，发现在低注入通量（Φ_H/Φ_{He} =1.5）情况下，退火后的 InP 晶片的表面没有起泡或剥落。当 Φ_H/Φ_{He}=2 的情况下，材料表面出现起泡和剥落的面积达到 10%，当 Φ_H/Φ_{He}=2.5 的情况下，材料表面剥离达到 90%，当注氢量继续增加，Φ_H/Φ_{He} =3 时，剥落层减少到 77%，最后在 Φ_H/Φ_{He}=3.5 的最高注量比情况下，材料表面不会形成气泡和发生剥落。对最低注量比和最高注量比对与材料产生缺陷过程进行了详细研究。后续发现，低注量比在 150℃退火 2h，材料表面出现起泡现象，但是高注量比表面无起泡现象。通过 TEM 分析观察低注量和高注量样品显微结构，如图 10 所示。从显微结构分析发现高注量比情况下损伤层比低注量比宽，同时含有大量的大尺寸空腔。这些大空腔内能够捕获更多的氦原子，抑制了微裂纹形成。

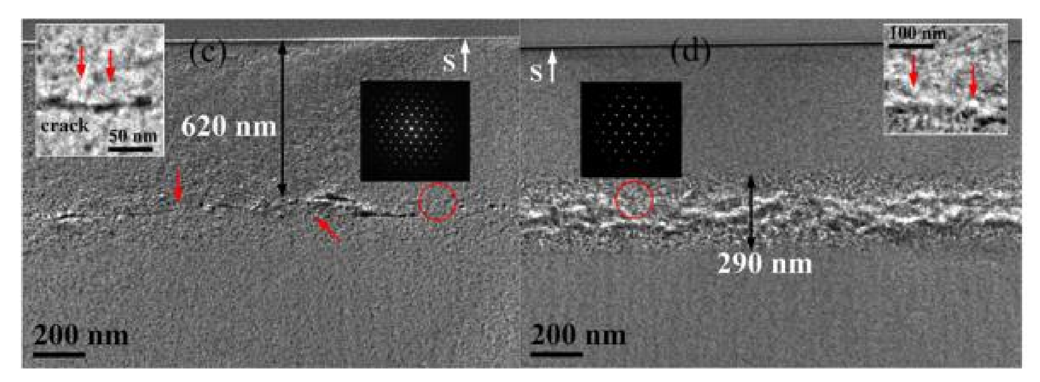


图 10 分别在低注量比（Φ_H/Φ_{He}=1.5）下的和高注量比（Φ_H/Φ_{He} =3）下的 He-H 共同注入 InP 样品并在 150℃下退火 120min 的 TEM 横截面图（c,d），（c）图显示了平行于表面的裂纹，周围有红色箭头所示的气泡。（d）图显示了衍射图案和纳米气泡。(引用图片来自参考文献[54])

在注入低注量比的 InP 中，存在纳米裂纹和纳米气泡，气泡聚结导致微裂纹形成。由于微裂纹内存在过压的 He-H_2，最终导致表面形成鼓包。在注入高注量比的 InP 中，存在高密度气泡，但没有观察到纳米裂纹。图 11 是注入和退火过程中样品内部损伤演化的示意图。在低注量比时，形成多氢氢化络合物（V_nH_m（n<m））多于多空位的氢化络合物（V_nH_m（n>m））。一些 H 原子被困在铟空位中，形成多氢络合物，并为氦原子提供有效的陷阱位置。相反，在高注量比，H 原子可能形成多空位络合物和空位团簇。此外，由于空位团簇的电子密度较低，He 与空位相互作用，形成纳米气泡。因此，He 原子只能被捕获在纳米气泡中，促进生成多空位氢化络合物。当 He 原子束缚在空位团簇中时，会形成气泡。此时 He 和 H 离子没有表现出协同作用，He 和 H 原子位于气泡内，导致 InP 材料没有出现剥离。

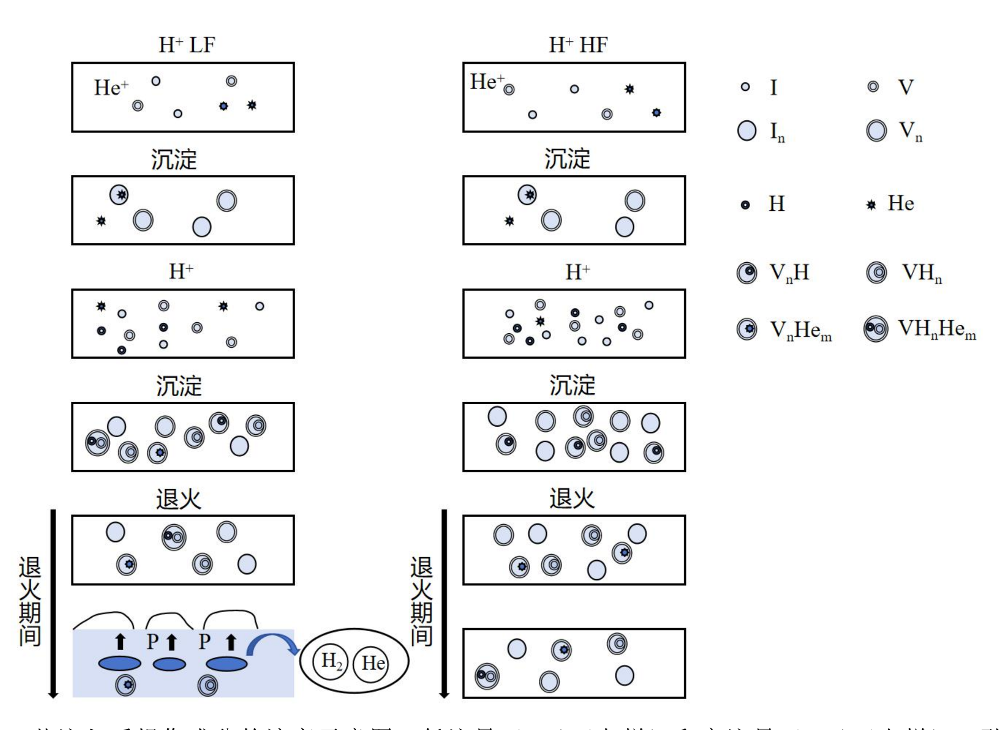


图 11 He-H 共注入后损伤成分的演变示意图：低注量（LF）（左栏）和高注量（HF）（右栏）。(引用图片来

自参考文献[54])

3.2.3 AlN 的起泡/剥离条件

表 6 不同条件下 AlN 的起泡/剥离现象

注入条件	退火条件	现象	参考文献
H_2^+，100keV 5×10^{16}-2.5×10^{17} H_2^+/cm^2，室温	450-750℃	注入量为 1.0×10^{17} H_2^+/cm^2，在 700℃下退火 5min 样品表面出现起泡现象，直径为 5-15μm。	[55]
H^+，100keV 1-2×10^{17} H_2^+/cm^2 液氮，室温，100-300℃	800℃退火 1h	在液氮和室温下注入的样品出现表面起泡；在 100℃和 300℃下注入的样品表面出现大面积剥落。	[56][57]

Singh 等[55]研究了氢注入 AlN，表面起泡与退火温度的关系，并得到了相应的激活能。当 100keV H_2^+，注量为 1×10^{17} ions/cm^2，经 450-750℃退火处理后，表面出现起泡和剥离现象。相应的激活能为 1.16eV (450-550℃)和 0.44eV (550-750℃)。微观结构分析分析氢离子注入 AlN，产生了大量的缺陷团簇和位错环，以及高密度的纳米空洞。AlN 和 GaN 在氢注入的条件下会形成纳米空洞。纳米空洞优先沿着平行于表面的（0001）平面聚集，形成大面积的微裂纹，由于微裂纹中的氢气压力较大，最终导致 AlN 表面出现起泡，其过程如图 12 所示。

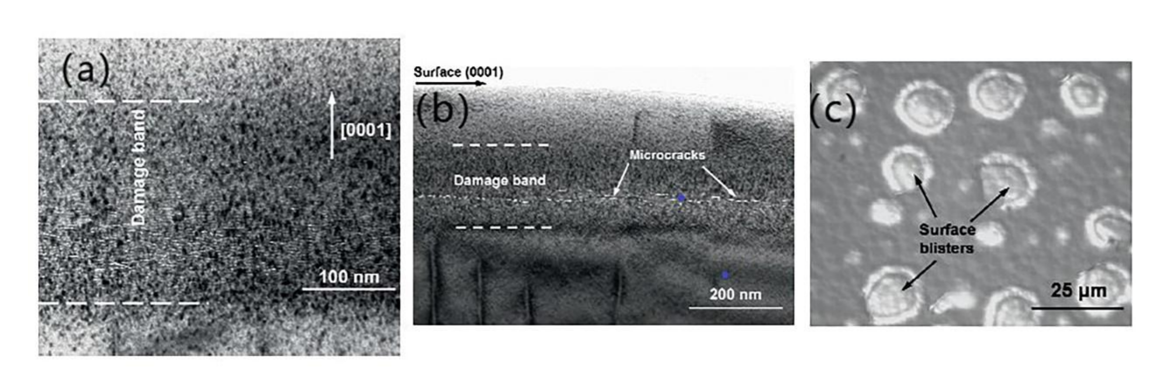


图 12 （a）100 keV H_2^+，注量为 1×10^{17} H_2^+/cm^2 注入 AlN，损伤带的 XTEM 图像，（b）氢离子注入后经 500℃退火 10 分钟样品的 XTEM 图像（c）氢离子注入后经 700℃退火 5 分钟样品的光学显微镜图像(引用图片来自参考文献[55])

纳米空洞是形成微裂纹的前驱体，而微裂纹导致 AlN 表面起泡/剥离。Dadwal 等[56-57]对 AlN 在不同温度和注入量下的起泡和剥离情况做了详细研究，对样品注入能量为 100keV，注量为 1×10^{17}-2×10^{17} ions/cm^2 的 H^+ 离子，再进行 800℃退火处理 1h 后，在液氮和室温下注入的样品出现表面起泡的现象，而在 100℃和 300℃下注入的样品显示出大面积剥落。由此可见，在较高温度下进行 H 注入有助于 AlN 层转移。大面积剥离的条件包括三点：（1）纳米裂纹形成的深度 h 要大于沿[001]c 方向分布的纳米裂纹区域厚度 d。（2）h 大于纳米裂纹的平衡直径 D_{eq}。（3）损伤带宽度 w 大于厚度 d。

3.3 第三代半导体的起泡/剥离条件

3.3.1 SiC 的起泡/剥离条件

表 7 不同条件下 SiC 的起泡/剥离现象

注入条件	退火条件	现象	参考文献
4H-SiC 60 keV, 2.5-10.5×10^{16} H^+/cm^2, 室温-600℃	950℃，15min	剥离阈值注量随注入温度增加而减小，室温为 4.5×10^{16} H^+/cm^2，600 ℃ 为 2.75×10^{16} H^+/cm^2。	[58]
6H-SiC 134keV H_2^+，5×10^{16} H_2^+/cm^2，注入温度 450℃，900℃	1100℃，15min	450℃注入样品需经 1100℃退火 15min 才能够观察到表面起泡现象，而 900℃注入无需退火表面出现起泡。450℃注入剥离位于损伤峰处，而 900℃注入剥离位于浓度峰处。	[59]
6H-SiC 134keV，室温 1.5×$10^{16}$$H_2^+/cm^2$-5×$10^{16}$ H_2^+/cm^2	1100℃，15min	剥离效率在注入注量为 1.5×$10^{16}$$H_2^+/cm^2$ 时最大，增加注量，导致剥离效率降低。	[60]
4H-SiC 70keV，5×$10^{16}$$H^+/cm^2$ 室温注入	单步退火，等时（800-1100 ℃，30min） 两步退火: 500 ℃ 50h + 1000-1100℃30min	单步退火过程中无大面积剥离，两步退火导致大面积剥离（∽500μm）。	[16]
6H-SiC 200 keV H_2^+, 400 keV He^+ 5×$10^{16}$$H_2^+/cm^2$ 1×$10^{17}$$H_2^+/cm^2$ 1×$10^{17}$$He^+/cm^2$ 5×10^{16} H_2^+/cm^2 + 1×$10^{17}$$He^+/cm^2$ 室温注入	900℃退火 30min; 样品 3 在 1500℃退火 30min	单独注 H_2^+，表面出现起泡，鼓包大小随 H_2^+ 注量增加而减小 单独注 He^+，表面无鼓包。 氢和氦共同注入，表面起泡密度增加，50%鼓包破裂。	[61]
4H-SiC, (0001), $(1\bar{1}00)$, $(11\bar{2}0)$, 200 keV H+, 1×$10^{17}$$H^+/cm^2$, 室温注入	870℃退火 15min	起泡的激活能为 3.8-4.4 eV，其中$(11\bar{2}0)$晶面最容易出现起泡。	[62]
烧结 SiC，140 keV H^+ 1×$10^{16}$$H^+/cm^2$， 3×$10^{16}$$H^+/cm^2$， 5×$10^{16}$$H^+/cm^2$， 1×$10^{17}$$H^+/cm^2$ 室温注入	1100℃退火 15min	剥离阈值注量为 5×$10^{16}$$H^+/cm^2$，样品表面出现起泡，内部形成微裂纹。	[63]

Gregory 等[58]研究了 60 keV H^+离子注入 4H-SiC，剥离阈值注量随注入温度的关系。增加注入温度，表面起泡的阈值注量降低。室温注入，阈值注量为 4.5×10^{16} H^+/cm^2；600℃注入，阈值注量为 2.75×10^{16} H^+/cm^2。卢瑟福背散射沟道谱结果表明高温注入，能够降低氢注入产生的缺陷，促进微裂纹生长。同样，Li 等[64]也发现，当分别在室温、300℃和 500℃，将 H_2^+（能量 100 keV，注量 2.5×10^{16} ions/cm^2）注入 6H-SiC，经过 1100℃退火 15min，样品表面出现起泡和剥离现象，表面鼓包和剥离面积随注入温度增加而增大。Wang 等[59]研究高温氢离子注入 SiC，剥离效率和晶格损伤随温度的变化关系，分别在 450℃和 900℃向 6H-SiC 注入 134keV H_2^+, 注量 5×10^{16} ions/cm^2； 在 450℃注入后的样品再经过 1100℃下退火 15min，可以观察到样品表面起泡和剥落，而在 900℃注入样品，无需退火即可观察到表面起泡和剥离现象。这是因为在 900℃注入期间，氢分子快速移动，聚集在空位型缺陷中，形成二维盘状空腔；与此同时，二维盘状空腔内部压力超过了材料的断裂强度，导致 900℃注入样品内部微裂纹快速生长，引起表面起泡和剥落；微观结构分析发现 900℃注入，损伤带宽度是 450℃注入并退火的两倍，增加损伤层宽度将不利于晶圆的循环利用；所以采用低温注入并配合高温退火制备 SiCOI 材料效果更好。Zhang 等[60]研究了不同注量条件下的剥离效率，在室温向 6H-SiC 中注入能量为 134keV 的 H_2^+，经过 1100℃下退火 15min，

当注量为 1.5×10^{16} H_2^+/cm^2 时，达到最大剥离效率；继续增加注量，剥离效率降低，微观结构分析发现高注量注入，产生严重的晶格损伤，这些缺陷会抑制微裂纹的生长。Daghbouj 等[65]解释高注量氢离子注入剥离效率降低的原因，其研究认为在室温注入 134 keV, 5×10^{16} H_2^+/cm^2 形成非晶层，导致面内压应力降低。另外，增加注入注量，损伤层宽度增加，此时气泡和二维盘状空腔分布更广，而微裂纹层宽度并没有增加，导致损伤层中部分气泡和二维盘状空腔并不参与微裂纹的生长。通过智能剥离技术制备 SOI 材料，氢离子注入产生的面外张应变应该为 3.4%时，剥离效果最佳。Sharma 等[16]发现对于 H 离子注入 4H-SiC 后，进行退火处理，在等温或等时退火过程中，在单步退火过程中不可能有大面积剥离。两步退火过程（先进行低温退火，后进行高温退火）会导致大面积剥离。（约为 500μm）。

Shen 等[61]研究了在室温下氢、氦离子单独注入和共注入 6H-SiC，退火后的表面特征和材料内部微观结构。通过观察样品在不同条件下离子注入并退火后的微观结构，发现 He^+注入 6H-SiC 后的表面形貌与其他三种实验条件明显不同。在注入 He^+的样品表面上形成了圆形鼓包。在其它样品表面上形成了由材料内部微裂纹聚集而形成的鼓包，注入的氢原子约 8-58%参与了鼓包的形成。He^+和 H_2^+共同注入样品中气泡的破裂和剥落归因于气泡内应力超过理论屈服强度。然而，You 等[66]利用氦、氢离子共同注入 6H-SiC，经过 1100℃退火，并没有看到类似氢、氦共同注入硅材料的协同效应。微观结构分析发现损伤层存在大量的气泡，没有出现微裂纹。这是因为氦离子注入产生的空位缺陷能够捕获氦原子，He-空位团簇。由于该团簇束缚能高，导致注入的氦很难进入到后注氢形成的气泡中，所以无法增加压力、促进气泡生长成微裂纹。Senga 等[62]研究了（0001）、（$1\bar{1}00$）、（$11\bar{2}0$）三种不同晶面的剥离效率，采用相同注量和能量的氢离子注入后退火，利用光学显微镜观察表面起泡和剥离现象；发现（$11\bar{2}0$）晶面起泡的激活能为 3.8 ± 0.5eV，而（0001）晶面的激活能为 4.0eV。尽管($11\bar{2}0$)晶面原子密度最高，但发现该晶面更容易发生起泡和剥离，这与单晶硅完全相反。

相比单晶碳化硅，多晶碳化硅更难发生剥离，比如本课题组开展了烧结碳化硅智能剥离研究，通过室温下注入不同注量的 H^+，再经过 1100℃退火 15 分钟。利用透射电镜分析了截面碳化硅样品，如图 13 所示，注量为 1×10^{16} H^+/cm^2 时，晶粒内没有看到损伤缺陷；注量为 3×10^{16} H^+/cm^2 时，晶粒内存在孤立的盘状空腔；当注量为 5×10^{16} H^+/cm^2 时，能够看到明显连续的微裂纹，微裂纹宽度较窄；继续增加注量到 1×10^{17} H^+/cm^2 时，没有看到微裂纹，而是较宽的损伤带，损伤带内存在高密度的气泡。另外，对比单晶 6H-SiC 和烧结碳化硅(主要以 6H-SiC 组成)微裂纹形成情况，如图 14 所示，可以看到单晶 6H-SiC，注量为 3×10^{16} H^+/cm^2 时，经过 1100℃退火 15 分钟即可形成连续的微裂纹，而烧结碳化硅形成连续的微裂纹则需要 5×10^{16} H^+/cm^2 注量。微观结构分析发现，烧

结碳化硅存在晶界，这些晶界处容易现成气泡，导致晶粒内氢浓度降低，故此烧结碳化硅需要更高的阈值注量。

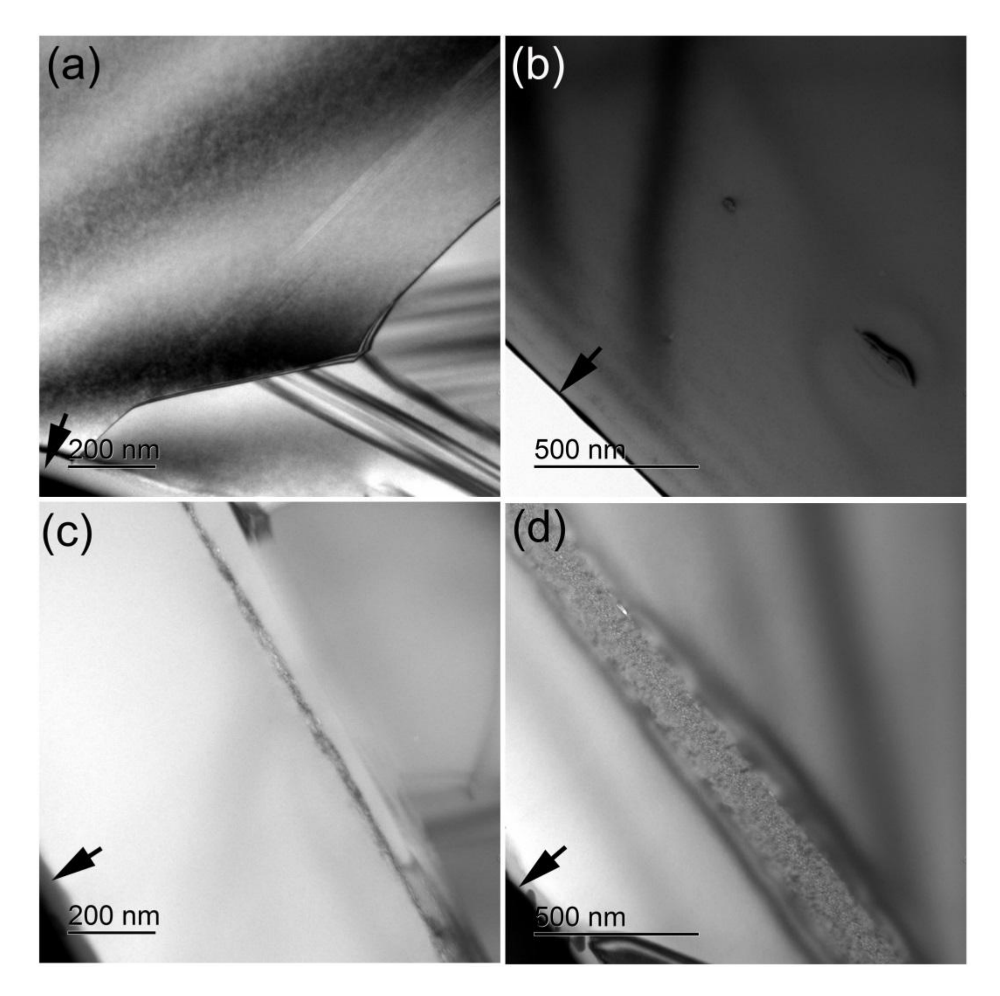


图 13 烧结碳化硅在室温下注入 140 keV H^+，经 1100℃15min 退火后的截面 TEM 照片，（a）$1\times10^{16}H^+/cm^2$，（b）$3\times10^{16}H^+/cm^2$，（c）$5\times10^{16}H^+/cm^2$，（d）$1\times10^{17}H^+/cm^2$。图中箭头所指为样品表面。(引用图片来自参考文献[63])

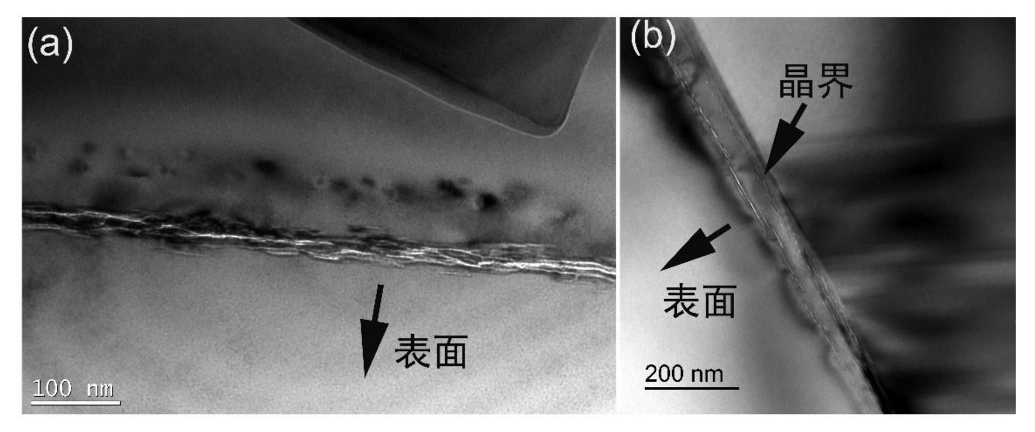


图 14 （a）6H-SiC 在室温下注入 134 keV $3\times10^{16}H^+/cm^2$，

（b）烧结碳化硅在室温下注入 140 keV， $5\times10^{16}H^+/cm^2$ ，经 1100℃15min 退火后的截面 TEM 照片(引用图

片来自参考文献[63])

3.3.2 GaN 的起泡/剥离条件

表 8 不同条件下 GaN 的起泡/剥离现象

注入条件	退火条件	现象	参考文献
20-150 keV H^+, 3.3-12×10^{17} H^+/cm^2, -196℃-250℃	20-900℃ 5min	注入温度增加，剥离效率增大。200℃注量 5×10^{17} H^+/cm^2, 表面出现起泡。	[67]
60keV H^+, 1-5×10^{17} H^+/cm^2 室温	300-700℃ 10min	注量小于 2×10^{17} H^+/cm^2 时，700℃退火也不会出现起泡。	[68]
100keV H_2^+, 1.3×10^{17} H_2^+/cm^2 室温	700℃ 10min	350-400℃,起泡对应的激活能为 1.79 eV, 而 400-700℃退火，激活能为 0.48 eV。	[69][70]
40 keV H^+ , 1.5-5×$10^{17}H^+/cm^2$，室温-450℃	200-450℃ 5min	150-300℃注入，注量 2-3×10^{17} H^+ / cm^2，经 250-350℃退火，能够观察的表面起泡，对应的激活能为 1.0-1.6 eV。	[71]
100keV H^+, 2.5×10^{17} H^+/cm^2 液氮，室温、300℃	300℃-500℃ 30min	在液氮和室温下注入后样品表面都不起泡，但在 500℃退火 30min 后表面起泡。在 300℃无需退火表面起泡。	[72]
134keV H_2^+, 1.5×10^{17} H_2^+/cm^2 室温、300℃、450℃	300-600℃ 15min	室温注入，250℃退火出现起泡，300℃注入，剥离效率最高，但 450℃注入，无起泡现象。	[73]

Kucheyev 等[74]发现氢离子注入 GaN，表面起泡所需的临界注量明显大于硅、锗、砷化镓、磷化铟和碳化硅等半导体。在室温下注入所需临界条件为：能量 100keV，注量 5×10^{17} H^+/cm^2，而其它半导体材料在相同能量的条件下，所需要 H 的注量在 1-10×10^{16} ions/cm^2 之间。产生差异的原因可能有以下几个方面：(1) H 原子和注入产生的缺陷相互作用和俘获，导致 H_2 分子形成能较高 (2.4eV); (2) GaN 中的动态退火作用高效，注入过程中缺陷迁移，相互作用和湮灭过程相当明显; (3) 离子注入产生的缺陷可以抑制 GaN 塑性变形。Li 等[75]发现 134keV H_2^+ 注入 GaN，室温注入 1.5×10^{17} ions /cm^2，经 250℃退火 15 分钟，表面现成高密度鼓包，增加退火温度到 450℃，表面鼓包部分破裂。当 300℃注入相同注量，表面平整、无鼓包。经 450℃退火，表面出现大量的鼓包。但是，当 450℃注入相同注量，即使经 600℃退火也不会出现起泡现象。显微结构分析发现氢离子注入产生的 1/2[0001]位错环数密度随注入温度升高而减少，而 1/2[0001]位错环能够促进二维盘状空腔生长，形成微裂纹。Li 和 Wang[76]研究了不同注量和温度氢离子注入 GaN 晶体的损伤分布。H_2^+离子注入能量为 134keV，注量为 3.75×10^{16}-1.75×10^{17} ions /cm^2，注入温度为室温、300℃和 500℃。研究发现随着注入温度增加，Ga 间隙子数目降低。当注量为 5×10^{16} ions /cm^2 及以上时，损伤层中存在大量的纳米尺寸气泡。另外，相同注量条件下，损伤层宽度随注入温度增加而增大。

Tauzin 等[68]发现当注入 60keV H^+，GaN 表面起泡的注量需大于 5×10^{17} ions /cm^2。当注量为 2-4×10^{17} ions /cm^2 之间时，需要经 300-700℃退火才能观察到样品表面的起泡现象。对于氢、氦离子共同注入 GaN，发现 90keV 的氦离子注入后，再注入 60keV 的氢离子可以将起泡所需的总注量降低 2 倍。并且还发现与纯氢注入相比，相同总注量（3×10^{17} ions /cm^2）的氢氦共注入会使在给

定温度下起泡所需时间减少 2 倍。Singh 和 Radu 等[69-70]发现在退火后，由氢注入产生的空位及其氢化络合物是 GaN 中形成微裂纹和表面鼓包的前驱体。室温注入 100keV、1.3×10^{17} ions /cm^2 的 H_2^+，样品内部形成直径约为 2nm 的纳米空洞，在 700℃、1h 的退火条件下出现了 150-200nm 长度的微裂纹，平行样品表面。Woo 等[71]发现 GaN 层转移对注量和温度以及退火条件非常敏感。通过 100 keV H^+注入（注入温度 150℃-300℃）和后续退火使得 GaN 起泡的最佳注量在 $2\text{-}3\times10^{17}$ H^+/ cm^2，激活能为 1.0-1.6 eV，最佳退火温度在 250-350℃。Dadwal 等[72]研究了注氢温度对 GaN 起泡行为的影响，通过 100keV H^+注入，注入温度为液氮、室温和 300℃，注量为 2.5×10^{17} ions / cm^2；研究发现高温注入能够提高材料起泡效率，在液氮和室温注入时经 500°C 退火 30 分钟才观察到表面起泡；而注入温度为 300°C，无需退火便能使材料表面出现起泡现象。

由于晶格内应力会影响剥离效果，可以通过晶格应变值确定剥离效果，比如本课题组研究了 GaN 室温注入 134 keV、5×10^{16} ions / cm^2 注量 H_2^+。利用高分辨率 XRD 分析了(0002)晶面晶格应变。如图 15 所示，氢离子注入后，(0002)晶面衍射峰左侧出现了震荡条纹，这些震荡条纹是样品内部形成了规则的损伤带，引起 X 射线干涉而出现的规则条纹。左侧出现干涉条纹说明(0002)晶面间距增加，300℃退火后，干涉条纹依然存在，且振幅更大，说明此时损伤缺陷分布更规则。继续增加退火温度到 450℃，干涉条纹消失，取而代之是漫散射，说明内部形成了微裂纹和扩展缺陷。通过表面形貌结果正好证实该温度退火后出现鼓包。

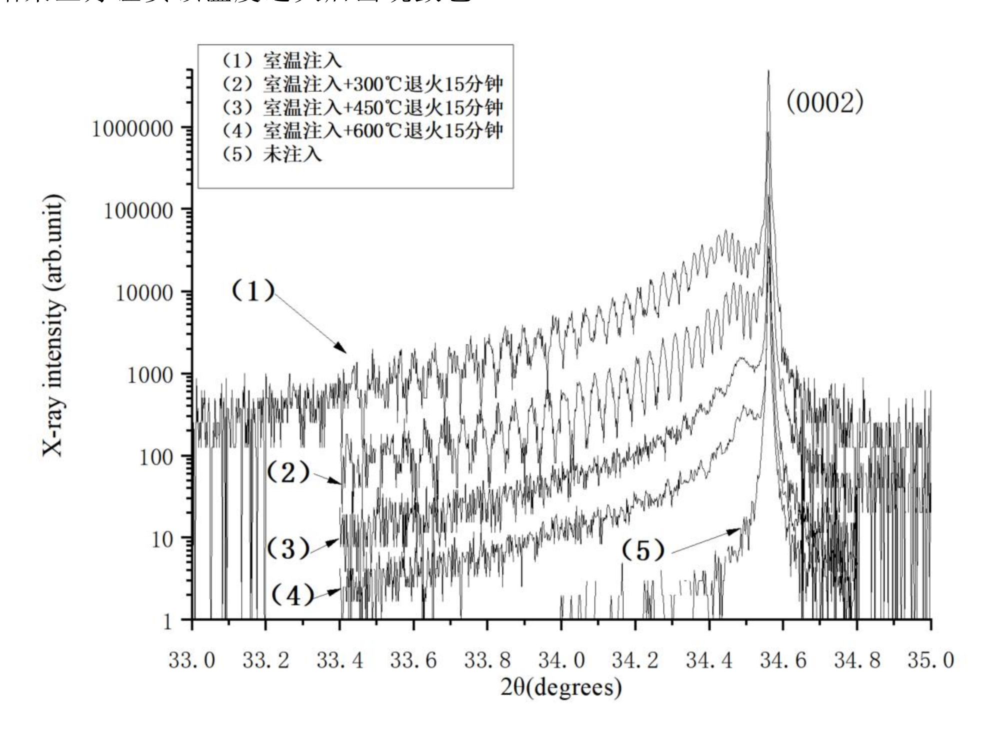


图 15 GaN 注入 134 keV 、 $5\times10^{16}H_2^+/cm^2$后在不同温度下退火后的 XRD 图谱

3.3.3 ZnO 的起泡/剥离条件

表 9 不同条件下 ZnO 的起泡/剥离现象

注入条件	退火条件	现象	参考文献
H_2^+，100keV 5×10^{16}-3×10^{17} H_2^+/cm^2，室温	300-800℃，1h	当注量为 $2.8\times10^{17}H_2^+/cm^2$ 时，无需退火即剥离；当注量为 $2.5\times10^{17}H_2^+/cm^2$ 时，样品在 300℃退火 1h 后发生剥落；当注量为 $2.2\times10^{17}H_2^+/cm^2$ 时，退火后也不会起泡/剥离。	[77]
H_2^+，100keV， 5×10^{16}-3×10^{17} H_2^+/cm^2，室温	500℃-1000℃，1h	当注量为 $2.5\times10^{17}H_2^+/cm^2$ 时，在 500℃退火 10min 发生剥离，粗糙度约为 20nm；960℃退火 1h 后，粗糙度约为 3nm。	[78]

与 GaN 晶体相似，ZnO 晶体注氢剥离条件与 GaN 晶体相似，都需要 10^{17} ions/cm^2 量级。Singh 等[77]研究了在室温下将 100 keV H_2^+注入 ZnO，然后经不同温度退火；发现注量为 $2.2\times10^{17}H_2^+/cm^2$ 时，即使经 800℃退火，也不会导致 ZnO 剥离；但是，当注量为 $2.8\times10^{17}H_2^+/cm^2$ 时，无需退火，样品即出现表面起泡现象。当注量为 2.2-$2.8\times10^{17}H_2^+/cm^2$ 时，需要经过 300℃退火 1h，才会导致表面剥离。显微结构分析发现氢离子注入后，样品内部现成了高数密度的纳米空洞，尺寸在 3-10nm，这些纳米空腔内含有高密度的氢气。作者认为纳米空洞是形成微裂纹的前驱体，这与 AlN 晶体起泡/剥离过程相似。Singh 等[78]探究了退火温度对样品起泡/剥离的影响。向 ZnO（0001）晶体注入能量为 100keV，注量为 2.5×10^{17} H_2^+/cm^{-2} 的 H_2^+。经 500℃温度退火 10min 处理，材料表面发生剥离，粗糙度约为 20nm；经 960℃下退火 1h，粗糙度降低到 3nm。高温退火，纳米空洞中氢气发生脱附，显微结构分析发现纳米空洞消失。高温退火过程中 Zn 原子向表面扩散，导致表面粗糙度降低。

3.4 第四代半导体的起泡/剥离条件

3.4.1 β-Ga_2O_3的起泡/剥离条件

表 10 不同条件下β-Ga_2O_3的起泡/剥离现象

注入条件	退火条件	现象	参考文献
（$\bar{2}$01）-Ga_2O_3依次注入 He^+ (55keV, 3 $\times10^{16}$ He^+/ cm^2) 和 H^+ (35 keV, 6 $\times10^{16}$ H^+/ cm^2)，室温	800℃ 10h	未观察到起泡现象。	[79]
(010)-Ga_2O_3 He^+ 160keV，5×10^{16} He^+/ cm^2，室温	首先 200℃退火 12h，再 500℃退火 6h	200℃退火后，表面无起泡现象；500℃退火后，观察到微米级的表面起泡覆盖整个注入区域。	[80]
（100），（001）-Ga_2O_3 H^+ 190 keV 2 $\times10^{16}$ H^+/c cm^2	250℃ 24h	随着注入的氢离子发生反应并变成氢气泡，β-Ga_2O_3的顶部逐渐与底部分离。	[81]
（$\bar{2}$01）H^+ 35keV，1×10^{17} H^+/ cm^2，室温	450℃ 6 h	β-Ga_2O_3发生剥离，剥落后的β-Ga_2O_3单晶晶片保持完整。	[82]

β-Ga_2O_3作为第四代半导体具有超宽带隙（4.8-4.9 eV）、高 Baliga 优值、高击穿电压（理论上~8MV/cm）、成本低廉等特点，但β-Ga_2O_3的热导率（0.1-0.3 W/cm·K）远低于其他宽/超宽带隙半导体如 SiC（4.9 W/cm·K）和 GaN（2.3 W/cm·K），是其在性能充分发挥时亟需解决的问题。在高导热性的衬底材

料如 SiC 上异质集成β-Ga_2O_3是非常有效的解决方案。β-Ga_2O_3 薄膜与外延衬底的异质集成可以通过异质外延、机械剥落、和智能剥离技术来实现。但异质外延生长的β-Ga_2O_3薄膜由于晶格失配较大，限制了薄膜的质量，而机械剥离不适用于晶圆级制造[79]。通过智能剥离诱导β-Ga_2O_3注入层起泡剥离，能够制备出优质的β-Ga_2O_3薄膜，为制备低成本β-Ga_2O_3晶圆提供了可能性。

在β-Ga_2O_3中单独注入 H^+或 He^+均可以获得较好的剥离效果。Liao 等[80]在室温下，将 160 keV He^+，5×10^{16} ions /cm^2的注量注入到（010）β-Ga_2O_3衬底中，然后进行两次退火。在 200℃退火 12 小时，再经过 500° C 退火 6 小时，观察到表面起泡和剥落。Zheng 等[81]在β-Ga_2O_3中注入 190 keV 、2×10^{16} ions/ cm^2 的 H^+离子，并在 250℃ 退火 24h。随着氢离子注入和退火，氢微裂纹逐渐生成，β - Ga_2O_3的顶部逐渐与衬底分离。其研究发现剥离区域的氢浓度需要大于 1×$10^{20}$$cm^{-3}$才能产生气泡，使剥离层无任何裂纹或断裂。Xu 等[82]将能量为 35keV、注量 1×10^{17} ions/cm^2的 H^+离子注入到β-Ga_2O_3衬底中后，在 450℃下退火 6 h，从大块β-Ga_2O_3晶圆上剥离出单晶薄层β-Ga_2O_3，β-Ga_2O_3上未看到任何孔洞，剥离效果良好。同时 Xu 等[79]还开展了 H^+、He^+共注入的研究，依次注入 He^+ (55 keV, 3×10^{-16} ions/ cm^2)和 H^+(35 keV, 6×10^{16} ions/ cm^2)，然后在 800℃下退火 10 小时，未观察到β-Ga_2O_3体晶圆在($\overline{2}$01)平面的表面起泡。这可以通过图 16b、c 所示的 SEM 表征来解释。图 16b 显示了 H 和 He 共注入退火样品的横截面 SEM 图像，显示在样品表面下约 200 nm 处有一个中心为约 100 nm 的多晶层。如图 16c 所示的 SEM 可以看出，在多晶层中存在一些热稳定性高的空位型缺陷。这些空位型缺陷阻止了 H 和 He 在β-Ga_2O_3晶体中的聚集和微裂纹的形成。因此，在 He 和 H 离子共注入的β-Ga_2O_3晶体中未观察到表面起泡现象。

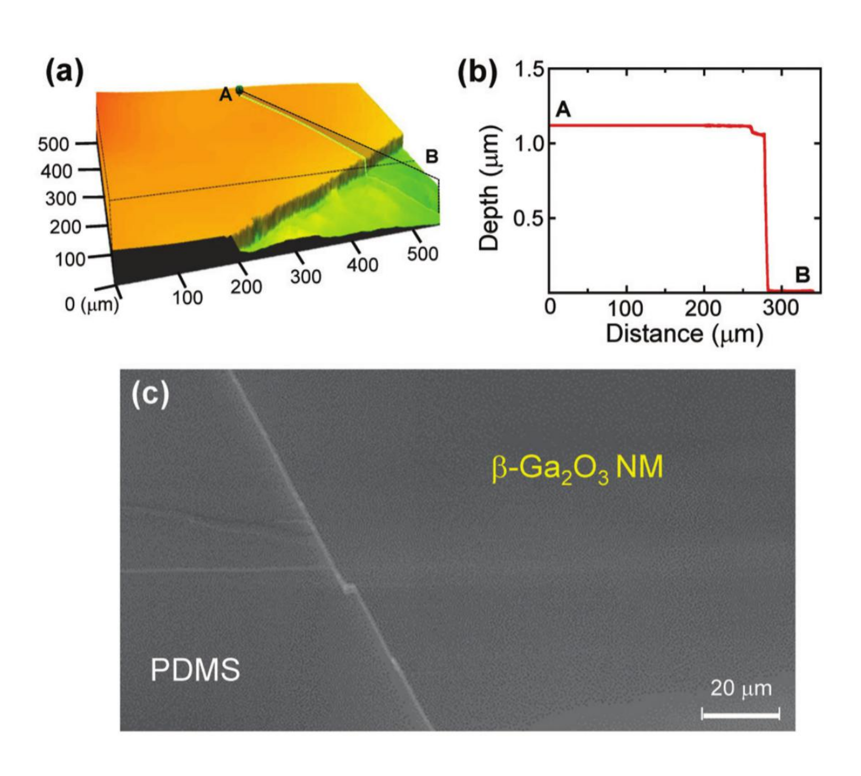


图 16（a）β-Ga_2O_3 纳米膜（β-Ga_2O_3NM）的三维表面轮廓图，（b）部分（a）中的点 A 和 B 之间的二维深度轮廓曲线，

（c）在聚二甲基硅氧烷基底上拍摄的β-Ga_2O_3纳米膜 SEM 图像。(引用图片来自参考文献[79])

3.4.2 金刚石的起泡/剥离条件

表 11 不同条件下金刚石的起泡/剥离现象

注入条件	退火条件	现象	参考文献
（110）H^+，350keV，2-12×10 ^{16} H^+/cm^2	1700 ° C	退火时温度在 1460 ° C 开始观察到起泡现象。	[83]
（100），H^+，60-350 keV，2.45×$10^{17}H^+/cm^2$	1600℃，1h	在 700-1350 ℃的退火温度范围内，在宽的注量范围内，观察到注氢金刚石的"岛状"石墨化和起泡现象。	[84]
（110）350 keV，H^+，12 × 10 ^{16} H^+/cm^2，	1420 ℃ 1h+ 1470 ℃ 1h	第一次退火后有起泡现象，第二次退火后泡的大小保持不变或没有显著增长，但第二次退火时起泡数量要高得多。	[85]
（001） 步骤 1：400℃注入 C^{2+}，4 MeV，4× 10 ^{16} C^{2+}/cm^2 步骤 2：400℃注入 H^+，380keV，4×10^{17} H^+/cm^2	步骤 1 后退火：850℃ 步骤 2 后退火：850℃ 1h	在步骤 2 退火后后，CVD 金刚石表层在损伤区发生剥离，在解理表面由注入的碳产生的一层薄薄的石墨(300 nm)。	[86]
（100） 步骤 1： 60keV，H^+注入 5×10^{16} H^+/cm^2 、 1.4×10^{17} H^+/cm^2、3×10^{17} H^+/cm^2 步骤 2 ：60 keV H^+注入 2.3 ×10^{17} H^+/cm^2	在步骤 1、2 后分别进行一次退火，1000 ℃ 1h	在最后一次退火过程中，在非晶态注入层的中心发生气泡聚结，导致表面局部断裂和起泡。在第一次退火后没有发生明显的起泡现象。	[87]

目前关于金刚石的智能剥离技术大规模应用暂未见报道，有很多的工作对金刚石的起泡剥离条件进行了探索。通过 H^+单次注入产生起泡和剥离时，所需退火温度相对较高，往往超过 1300℃，不适用于标准化生产应用[83-85]。通过两种离子共注入或 H^+二次注入工艺，可以有效降低退火温度。Suk 等人[86]首先在金刚石中注量为 4×10^{16} ions/cm^2 的 4MeV C^{2+}离子（注入温度 400℃），经 850℃退火后，在 400℃注量 4×10^{17} ions/cm^2 的 380keV H^+，最后经 850℃退火后，成功让金刚石产生了起泡和剥离，获得了 2.3 μm 厚的金刚石的剥离层。通过 C^{2+}离子注入和第一次退火，金刚石表面以下 2.3 μm 的深度处形成一个损伤区，有效的降低了退火温度，促进了 H^+离子注入后的起泡剥离。C.Masante[87]等采用二次氢注入和退火工艺，研究了单晶金刚石的的起泡条件。首先分别在金刚石中注量 5×10^{16} ions/cm^2、 1.4×10^{17} ions /cm^2、3.0×10^{17} ions /cm^2 能量为 60keV 的 H^+离子后，进行第一次退火（退火温度 1000℃，退火时长 1h)；第一次退火后均未发现明显的起泡现象，甚至注量达到 4.0×10^{17} H^+/cm^2+1000℃退火 1h 也不会产生起泡现象，但会导致损伤层的非晶化，同时没有氢的外逸扩散；第二次 H^+注入，是在第一次 H^+注入并退火的基础上，分别注入 2.3×10^{17} ions/cm^2 能量为 60keV 的 H^+离子然后退火（退火温度 1000℃，退火时长 1h)。经 TEM 和光学显微镜观察，在 3.7×10^{17} H^+/cm^2 (1.4×10^{17} H^+/cm^2+ 2.3×10^{17} H^+/cm^2)的累积注量以上，在最后一次退火过程中，在非晶态注入层的中心发生气泡聚集，导致表面局部起泡和剥离。

4.总结与展望

多年来，科学家们研究了氢和/或氦注入不同种类的半导体材料而诱导的起泡，剥离和层转移的微观机制和宏观现象。利用 Smart-Cut 技术制备性能更好的绝缘体上的半导体材料，增加了材料的可用性和使用范围，为设计和制造新材料开辟了可能性。半导体材料发生剥离与注入形成的微裂纹有关，这与注入离子种类，能量、注量、注量率、注入温度、退火温度、时间都有关。本论文总结了一些常见半导体材料起泡/剥离条件。但是到目前为止，在一些半导体材料发生起泡/剥离过程中的具体微观机理尚不完全清楚，比如 Si、InP、GaAs、GaN 等材料存在氢、氦协同效应，而 SiC 却没有；GaN、ZnO 剥离需要注氢阈值注量是注 Si、SiC 材料的 10 倍以上；GaAs 材料剥离，注氢阈值注量大于注氦的，而大部分半导体材料相反；单晶硅的(100)晶面最容易发生剥离，而单晶碳化硅的$(11\overline{2}0)$晶面更容易剥离;晶格损伤、面内压应力、气泡、微裂纹四者之间的关联性还不明确，为了获得更好的剥离效果，还需要对离子注入和退火期间产生的缺陷以及其演变过程进一步研究。

参考文献（References）

[1] CHEN J B. Rare Metals, 2000, 24(03): 208（in Chinese）.
(陈坚邦.稀有金属,2000,24(03):208. doi：10.3969/j.issn.0258-7076.2000.03.011)

[2] KONG Y C, ZHENG Y G. Progress in Physics, 2006 (02): 127（in Chinese）.
(孔月婵,郑有炓.物理学进展,2006,(02):127.) doi:10.3321/j.issn:1000-0542.2006.02.001)

[3] YUAN T. New Materials Industry, 2011, (02): 8（in Chinese）.
(袁桐.新材料产业,2011,(02):8. doi:10.3969/j.issn.1008-892X.2011.02.003)

[4] ZHANG Z. Electrical Industry, 2016, 02: 25（in Chinese）.
(张镇.电器工业,2016,02:25. doi:10.3969/j.issn.1009-5578.2016.02.005)

[5] CHU J, LU J G, YE L F, et al. Semiconductor Technology, 2001, 01: 18（in Chinese）.
(储佳,路景刚,叶龙飞等.半导体技术,2001,01:18. doi:10.3969/j.issn.1003-353X.2001.01.006)

[6] LI Y X, ZHANG Z K, ZHANG X, et al. Research on the formation of SOI materials using smart cut technology [C]//National Academic Annual Conference on Electron Beam, Ion Beam, and Photon Beam. 1999.（in Chinese）
李映雪,张志宽,张兴,等.利用智能剥离(Smart cut)技术形成 SOI 材料的研究[C]//第十届全国电子束、离子束、光子束学术年会.1999.

[7] ASPAR B, BRUEL M .Electronics Letters, 1996, 32(21):1985. doi:10.1049/el:19961305

[8] BRUEL M. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 1996, 108(3):313. doi: 10.1016/0168-583X(95)01056-4

[9] MORICEAU H, MAZEN F, BRALEY C, et al.. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2012, 277: 84-92. doi:10.1016/j.nimb.2011.12.050.

[10] NASTASI M,HOCHBAUER T,LEE J, et al.Applied physics letters,2005,86(15):154102. doi:10.1063/1.1900309.

[11] EERNISSE E P, PICRAUX S T. Journal of Applied Physics, 1977, 48(1):9. doi:10.1063/1.323332

[12] EVANS J H..Journal of Nuclear Materials, 1977, 68(2):129. doi:10.1016/0022-3115(77)90232-X

[13] FENG X Q, HUANG Y..International Journal of Solids and Structures, 2004, 41(16):4299. doi: 10.1016/j.ijsolstr.2004.02.054

[14] FREUND, L. B..Applied Physics Letters, 1997, 70(26):3519. doi:10.1063/1.119219

[15] HAN W, YU J. Journal of Applied Physics, 2001, 89(11): 6551. doi:10.1063/1.1370109

[16] SHARMA M, SONI K K, KUMAR A,et al.Current Applied Physics, 2021, 31:141. doi: 10.1016/j.cap.2021.08.007

[17] JÉRÔME C,CHRISTOPHE C,JEAN G..Physical ReviewLetters,2007,99(4):046101. doi:10.1103/physrevlett.99.046101

[18] COUPEAU C , DION E , DAVID M L ,et al.EPL, 2010, 92(1):16001. doi: 10.1209/0295-5075/92/16001

[19] DADWAL U, BUCA D, MANTL S,et al. Scripta Materialia, 2015, 94:21. doi: 10.1016/j.scriptamat.2014.09.007

[20] TONG Q Y, GUTJAHR K, HOPFE S,et al. Applied Physics Letters, 1997, 70(11):1390. doi: 10.1063/1.118586

[21] SINGH R , CHRISTIANSEN S H , MOUTANABBIR O ,et al.Journal of Electronic Materials, 2010, 39(10):2177. doi: 10.1007/s11664-010-1334-x

[22] RADU I, SZAFRANIAK I, SCHOLZ R,et al. Journal of Applied Physics, 2003, 94(12):7820. doi: 10.1063/1.1627459

[23] ZHENG Y, MORAN P D, GUAN Z F..Journal of Electronic Materials, 2000, 29(7):916. doi: 10.1007/s11664-000-0181-6

[24] ZHENG Y , LAU S S , Hochbauer T, et al.Orientation dependence of blistering in H-implanted Si[J].Journal of Applied Physics,2001,89(5):2972. doi: 10.1063/1.1334921

[25] LEE K J,NASTASI M,THEODORE D N, et al..Journal of Applied Physics,2004,96(1):280. doi: 10.1063/1.1755851

[26] DESROSIERS N, GIGUERE A, MOUTANABBIR O,et al.Applied Physics Letters, 2005, 87(23):1201. doi: 10.1063/1.2139845

[27] BRALEY C, MAZEN F, TAUZIN A,et al. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 2012, 277(Apr.15):93. doi: 10.1016/j.nimb.2011.12.056

[28] AGARWAL A, HAYNES T E, VENEZIA V C,et al..Applied Physics Letters, 1998, 72, 1086. doi: 10.1063/1.120945

[29] DUO X Z , LIU W L , XING S ,et al.Journal of Physics D:Applied Physics, 2001,34:5. doi: 10.1088/0022-3727/34/1/302

[30] REBOH S, MATTOS A A D, BARBOT J F,et al. Journal of Applied Physics, 2009, 105(9):14. doi: 10.1063/1.3116738

[31] LIU C L, ZHU F, WANG Z,et al. Vacuum, 2013, 89(1):96. doi: 10.1016/j.vacuum.2011.12.003

[32] WANG B, GU B, ZHANG H, et al. Acta Mechanica Solida Sinica, 2016, 29(2): 111. doi: 10.1016/s0894-9166(16)30100-8

[33] JELENKOVIĆ E V, TO S, SUNDARAVEL B, et al. Micro-cutting of silicon implanted with hydrogen and post-implantation thermal treatment[J]. Applied Physics A, 2016, 122: 1. doi: 10.1007/s00339-016-0227-0

[34] HOCHBAUER T, MISRA A,NASTASI M,,et al.Journal of Applied Physics, 2001 89(11):5980. doi: 10.1063/1.1353561

[35] DUENGEN W, JOB R, MA Y,et al..Journal of Applied Physics, 2006, 100(3):1201. doi: 10.1063/1.2227262

[36] CHABAL Y J, WELDON M K, CAUDANO Y,et al. Physica B Condensed Matter, 1999, 273:152. doi:10.1016/S0921-4526(99)00435-4.

[37] WELDON M. K., COLLOT M., CHABAL Y J. et al ..Applied PhysicsLetters,1998,73(25):3721. doi:10.1063/1.122875.

[38] NGUYEN P, CAYREFOURCQ I, BOURDELLE K K,et al..Journal of Applied Physics, 2005, 97(8):4955-4. doi:10.1063/1.1865318

[39] CHAO C M..Surface & Coatings Technology, 2018, 355: 155. doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.01.085

[40] DAGHBOUJ N. Ion implantation of hydrogen helium at low energy in monocrystalline silicon[D]. Ph. D. thesis, University Toulouse III-Paul Sabatier, 2016. doi:10.13140/RG.2.1.4980.5209

[41] FOLLSTAEDT D M, MYERS S M, BARBOUR J C, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2000, 160(4): 476.. doi:10.1016/S0168-583X(99)00618-7.

[42] WEBB M, JEYNES C, GWILLIAM R M,et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005, 237(1-2):193. doi: 10.1016/j.nimb.2005.04.100

[43] GAWLIK G , JAGIELSKI J , PIA˛ TKOWSKI B . Vacuum, 2003, 70(2-3):103. doi: 10.1016/s0042-207x(02)00627-9

[44] GIGUERE A, DESROSIERS N, TERREAULT B. Applied Physics Letters, 2005, 87(21):521. doi: 10.1063/1.2135897

[45] WOO H J, CHOI H W, KIM G D,et al. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(17-18):2370. doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.03.043

[46] RADU I , SZAFRANIAK I , SCHOLZ R ,et al. Applied Physics Letters, 2003, 82(15):2413. doi: 10.1063/1.1567045

[47] HUANG R, LAN T, LI C, et al. Crystals, 2020, 10(6): 520. doi: 10.3390/cryst10060520

[48] TONG Q ,HUANG L ,GÖSELE M U . Journal of Electronic Materials,2000,29(7):928. doi: 10.1007/s11664-000-0183-4

[49] FOLLSTAEDT D M, MYERS S M, BARBOUR J C, et al.. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2000, 160(4): 476. doi: 10.1016/s0168-583x(99)00618-7

[50] HAYASHI S, SANDHU R, GOORSKY M S.Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(4):H293. doi: 10.1149/1.2435708

[51] HAYASHI S,BRUNO D,GOORSKY S M. Applied Physics Letters,2004,85(2):236. doi: 10.1063/1.1773367

[52] PENG C ,ZENGFENG D ,M. N , et al.Applied Physics Letters,2008,92(20):202107. doi: 10.1063/1.2926682

[53] SINGH R,RADU I,SCHOLZ R, et al..Journal of Luminescence,2006,121(2):379. doi: 10.1016/j.jlumin.2006.08.073

[54] DAGHBOUJ N, LIN J, SEN H S, et al. Applied Surface Science, 2021, 552: 149426. doi: 10.1016/j.apsusc.2021.149426

[55] SINGH R,SCHOLZ R,CHRISTIANSEN H S, et al..Physica Status Solidi (a),2008,205(11):2683. doi: 10.1002/pssa.200824159

[56] DADWAL U,KUMAR P,MOUTANABBIR O, et al..Journal of Alloys and Compounds,2014,588:300. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.10.227

[57] DADWAL U, SCHOLZ R, KUMAR P, et al.Physica Status Solidi (a), 2010, 207(1): 29. doi: 10.1002/pssa.200982605

[58] GREGORY R B, WETTEROTH T A, WILSON S R,et al..Applied Physics Letters, 1999, 75(17):2623. doi: 10.1063/1.125098

[59] WANG T, YANG Z, LI B S, et al. Materials(Basel,Switzerland),2020,13(24) : 5723. doi: 10.3390/ma13245723

[60] ZHANG L, LI B S. Physica B Condensed Matter, 2017, 508:104. doi: 10.1016/j.physb.2016.12.027

[61] SHEN Q, RAN G, ZHOU W ,et al..Materials, 2018, 11(2):282. doi: 10.3390/ma11020282

[62] SENGA K , KIMOTO T , SUDA J ..Japanese journal of applied physics, 2008, 47(7issue1):5352. doi: 10.1143/jjap.47.5352

[63] LIU H P, LI J Y, LI B S. Chinese Physics Letters, 2018, 35(9): 096103. doi: 10.1088/0256-307x/35/9/096103

[64] LI B S, WANG Z G, JIN J F..Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 2013, 316(dec.1):239. doi: 10.1016/j.nimb.2013.09.016

[65] DAGHBOUJ N, LI B S, KARLIK M,et al.6H-SiC blistering efficiency as a function of the hydrogen implantation fluence[J].Applied Surface Science, 2018, 466(FEB.1):141. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.10.005

[66] YOU G Q, LIN H P, QU Y F, et al. Materials, 2022, 15(8): 2941. doi: 10.3390/ma15082941

[67] KUCHEYEV O S,WILLIAMS S J,JAGADISH C, et al..Journal of Applied Physics,2002,91(6):3928. doi: 10.1063/1.1430533

[68] TAUZIN A,AKATSU T,RABAROT M, et al. Electronics Letters,2005,41(11):668. doi: 10.1049/el:20051038

[69] RADU I, SINGH R, SCHOLZ R, et al. Applied Physics Letters, 2006, 89(3):031912. doi: 10.1063/1.2221526

[70] SINGH R,RADU I,GÖSELE U, et al..Physica Status Solidi C,2006,3(6):1754. doi: 10.1002/pssc.200565441

[71] WOO H J,CHOI H W,HONG W, et al. Surface Coatings Technology,2009,203(17):2375. doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.02.024

[72] DADWAL U, SCHOLZ R, REICHE M,et al..Applied Physics A, 2013, 112(2):451. doi: 10.1007/s00339-012-7429-x

[73] LI B S,WANG Z G,ZHANG H P . Thin Solid Films,2015,590(SEP.1): 64. doi: 10.1016/j.tsf.2015.07.039

[74] LECLERC S, BEAUFORT M F, BARBOT J F, et al.. Europhysics Letters, 2012, 98(4): 46001. doi: 10.1209/0295-5075/98/46001

[75] LI B S ,WANG Z G ,ZHANG H P..Thin Solid Films,2015,590:64. doi: 10.1016/j.tsf.2015.07.039

[76] LI S B ,WANG G Z .Journal of Physics D: Applied Physics,2015,48(22):225101. doi: 10.1088/0022-3727/48/22/225101

[77] SINGH R, SCHOLZ R, GÖSELE U, et al. Semiconductor Science and Technology, 2007, 22(11): 1200. doi: 10.1088/0268-1242/22/11/003

[78] SINGH T, SCHOLZ R, CHRISTIANSEN S H,et al..Physica Status Solidi, 2010, 7(2):444. doi 10.1002/pssc.200982427

[79] XU W H, YOU T G, MU F W, et al. ACS Applied Electronic Materials, 2021, 4(1): 494 doi: 10.1021/acsaelm.1c01102

[80] LIAO M E, WANG Y K, BAI T Y, et al.ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2019, 8(11): 673. doi: 10.1149/2.0051911jss

[81] ZHENG Y X, FENG Z X, BHUIYAN A F M A U, et al. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(19): 6180. doi: 10.1039/d1tc00682g

[82] XU W H, YOU T G, WANG Y B, et al.. Fundamental Research, 2021, 1(6): 691. doi: 10.1016/j.fmre.2021.11.003

[83] GIPPIUS A A, KHMELNITSKY R A, DRAVIN V A, et al.. Diamond and related materials, 2003, 12(3-7): 538. doi: 10.1016/s0925-9635(02)00291-1

[84] KHMELNITSKIY R A, ZAVEDEEV E V, KHOMICH A V, et al. Vacuum, 2005, 78(2-4): 273. doi: 10.1016/j.vacuum.2005.01.038

[85] KUZNETSOV G F.. Technical physics, 2006, 51: 1367. doi: 10.1134/S1063784206100197

[86] SUK J, KIM H, LIM W C, et al. Applied Physics Letters, 2017, 110(10): 101903. doi: 10.1063/1.4975628

[87] MASANTE C, DE VECCHY J, MAZEN F, et al. Diamond and Related Materials, 2022, 126: 109085. doi: 10.1016/j.diamond.2022.109085

Research progress of Smart-Cut technology used in semiconductors

ZHANG Jintao[1,3]， WANG Li[1], ZHOU Junjun[2], ZHANG Tongmin[2], LI Jun[2], YANG Junyuan[1], LI Bingsheng[1*]

(1. State Key Laboratory for Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Sichuan Mianyang 621010

2. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 73000

3. Department of Materials Engineering, Sichuan Polytechnic University, Sichuan Deyang 618000)

Abstract: Smart-Cut technology is a technique of exploiting both ion implantation and wafer bonding to transfer ultrathin single-crystal layers from a donor substrate to a receiving substrate. In advanced microelectronic systems, as one of the important technical means of heterogeneous integration for semiconductor materials, Smart-Cut technology has been widely concerned by academia and industry. Smart-Cut technology is the process of implanting H^+, He^+ ions or co-implantation them into the surface of semiconductor materials, and adjusting the implantation parameters (energy, temperature, dose, dose rate, ion implantation sequence, etc.). After the bonding of implanted semiconductor material and substrate at low temperatures, annealing (temperature, time, rate) that generates microcracks parallel to the surface is performed to achieve layer transfer. In this paper, the research progress of the Smart-Cut technology used in the first-, second-, third- and fourth-generation semiconductors in the past two decades is summarized. The microstructure and microcracks nucleation and growth mechanisms are analyzed. The reasons for the exfoliation thresholds of different semiconductors are discussed. The paper is helpful for understanding the application of Smart-Cut technology used in the fabricating of semiconductor devices.

Key words：Ion implantation; Blistering; Smart-Cut; Microcracks

Received date：2023-12-25; **Revised date**：2024-04-01

Foundation item： National Natural Science Foundation of China (11475229)

1) E-mail: 3114679599@qq.com

Corresponding author:LI Bingsheng,E-mail: libingshengmvp@163.com